ORSAY
Série A, N°
151

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE PARIS-SUD

pour obtenir le titre

de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences Physiques (Chimie)

par

DARDENNE. Mme Chantal C L E Y R E R G U E

ETUDE DE LA SEPARATION D'UNE TRENTAINE D'ELEMENTS SUR LES "SEPARATEURS MINERAUX", ANHYDRIDE TUNGSTIQUE ET DIOXYDE D'ETAIN. APPLICATION A L'ANALYSE AUTOMATIQUE DU FER DE HAUTE PURETE APRES IRRADIATION NEUTRONIQUE.

Soutenue le 25 JUIN 1973 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL : Président

J. TALBOT
Ph. ALBERT : Examinateurs

N. DESCHAMPS : Invité

T H E S E

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE

DE PARIS-SUD

pour obtenir le titre

de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE
(Mention Sciences)

par

Mme Chantal C L E Y R E R G U E

ETUDE DE LA SEPARATION D'UNE TRENTAINE D'ELEMENTS SUR LES "SEPARATEURS MINERAUX", ANHYDRIDE TUNGSTIQUE ET DIOXYDE D'ETAIN. APPLICATION A L'ANALYSE AUTOMATIQUE DU FER DE HAUTE PURETE APRES IRRADIATION NEUTRONIQUE.

Soutenue le 1973 devant la Commission d'Examen

MM. A. MICHEL : Président

J. TALBOT
Ph. ALBERT : Examinateurs

N. DESCHAMPS : Invité

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Nous prions Monsieur le Professeur André MICHEL, Directeur du Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique de bien vouloir trouver ici l'expression de notre respectueuse reconnaissance pour avoir accepter la direction de notre travail.

Nous remercions Monsieur le Professeur Jean TALBOT, Directeur-Adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris qui a toujours porté un grand intérêt aux problèmes de purification et d'analyse du fer de nous avoir fait l'honneur de participer à notre Jury de thèse.

Monsieur Philippe ALBERT, Directeur du Laboratoire d'Analyse par Activation "Pierre SUE", nous a permis de réaliser cette thèse dans son laboratoire, qu'il soit remercié pour l'intérêt constant qu'il nous a toujours témoigné.

Monsieur Norbert DESCHAMPS, Adjoint au Directeur du Laboratoire d'Analyse par Activation "Pierre SUE" a dirigé nos recherches. Son expérience de la chimie analytique et de l'analyse par activation nous a été indispensable pour mener à bien ce travail. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Tous nos remerciements vont également à nos collègues de laboratoire, Madame Ien-Nio BOURRELLY et Mademoiselle Nicole RENAULT, pour leur aide et les conseils qu'elles nous ont prodigués au cours de nos travaux.

.../...

Nous ne saurions oublier tous ceux qui ont facilité notre tâche et en particulier, Messieurs Michel JOUET et Jacques MARIN qui ont réalisé en grande partie l'appareillage d'analyse automatique.

Nous adressons nos sincères remerciements à Mademoiselle Martine LE TURNIER qui a dactylographié notre thèse dans des conditions difficiles avec efficacité et gentillesse.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548017_0024

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : SEPARATEURS MINERAUX	3
I - Terminologie	3
II - Mécanismes de fixation	3
III - Historique et applications	4
IV - Qualités analytiques de certains composés minéraux	5
V - Cadre de l'étude	7
CHAPITRE II : ETUDE DE LA FIXATION DE QUELQUES RADIOISOTOPES SUR L'OXYDE DE TUNGSTENE	8
I - Choix del'anhydride tungstique	8
II - Partie expérimentale	8
1° Caractéristiques de l'anhydride tungstique	8
2° Méthode d'investigation	9
- mode opératoire	9
- conditions expérimentales	9
- sélection des éléments	10
- radiotraceurs utilisés	11
III - Résultats	13
1° Mode de présentation	13
2° Résultats	13
3° Interprétation	14
4° Discussion	15
5° Exemples d'applications	16
CHAPITRE III : ETUDE DES PROPRIETES DE RETENTION DU DIOXYDE D'ETAIN	18
I - Généralités	18
II - Partie expérimentale	19
1° Séparateur minéral	19
2° Caractéristiques du produit et réactifs	20
3° Conditions expérimentales	21
4° Mode de présentation des résultats	21

SOMMAIRE

Pages

INTRODUCTION 1

CHAPITRE I : RESSOURCES MINERALES 3

I - Terminologie 3

II - Méthodes de fixation 3

III - Historique et applications 4

IV - Qualités analytiques de certains composés minéraux 5

V - Choix de l'étude 7

CHAPITRE II : ETUDE DE LA FIXATION DE QUELQUES RADIOELEMENTS SUR L'OXYDE DE ZIRCONIUM 8

I - Choix du fixateur 8

II - Partie expérimentale 9

1° Caractéristiques de l'analyte considéré 9

2° Méthode d'investigation 9

- mode opératoire 9

- conditions expérimentales 9

- adhésion des éléments 10

- précipitances utilisés 11

III - Résultats 11

1° Mode de précipitation 11

2° Résultats 13

3° Interprétation 14

4° Discussion 15

5° Exemples d'application 16

CHAPITRE III : ETUDE DES POSSIBILITES DE SEPARATION DU ZIRCONE D'AVEC 18

I - Généralités 18

II - Partie expérimentale 19

1° Appareillage utilisé 19

2° Caractéristiques du produit et réactifs 20

3° Conditions expérimentales 21

4° Mode de détermination des éléments 21

III - Etude de la rétention du fer sur le dioxyde d'étain 22

1° Etude cinétique de la fixation du fer 22

2° Etude de la variation du coefficient de distribution du fer en fonction de la concentration en acide nitrique 24

3° Etude de la variation de la capacité de fixation du dioxyde d'étain pour le fer, en fonction de la concentration en acide nitrique et de la température 25

IV - Hypothèses sur les mécanismes 25

CHAPITRE IV : APPLICATION A L'ANALYSE SYSTEMATIQUE DU FER 28

I - Historique 28

II - Etude du comportement des impuretés toujours présentes dans les échantillons de fer de haute pureté 28

1° Choix des éléments à doser 28

2° Schéma 29

III - Automatisation de l'analyse du fer 33

1° But de l'automatisation 33

2° Description de l'analyse 34

3° Partie expérimentale automatisée 34

4° Programmateur - Principe 36

5° Explication du diagramme 37

Conclusions 39

Résultats analytiques 39

CONCLUSIONS 41

BIBLIOGRAPHIE 44

INTRODUCTION

Les moyens de détection dont disposait, il y a quelques années le chimiste qui désirait analyser les métaux de haute pureté lui imposaient d'effectuer de nombreuses séparations chimiques afin d'isoler chaque radioélément le plus pur possible. En effet, sauf en de rares occasions, il n'était pas possible d'identifier simultanément un grand nombre d'isotopes radioactifs par la mesure de leur rayonnement γ à l'aide d'un détecteur NaI (Tl). L'apparition récente sur le marché, des détecteurs au germanium-lithium permet par contre d'envisager des séparations de groupes de radioisotopes dont les énergies γ et les niveaux de radioactivité autorisent la détection simultanée.

Les techniques classiques telles que précipitation, extraction par solvant, échange d'ions, etc ... étaient jusqu'ici utilisées pour les séparations chimiques. Les phénomènes de rétention d'ions en solution par certains métaux et sels minéraux étaient bien connus depuis de nombreuses années, mais n'avaient pas encore reçu d'application systématique en analyse. Le développement de leur emploi en analyse par activation est récent (1).

Actuellement, un groupe de chercheurs C.N.R.S. du Laboratoire "Pierre SUE" s'intéresse à l'étude de ces phénomènes tant du point de vue de leurs applications à l'analyse que de la compréhension des mécanismes mis en jeu. C'est dans le cadre des recherches de ce groupe que notre étude, essentiellement tournée vers les applications, a été menée.

En effet, notre sujet de thèse est l'étude de nouvelles possibilités de séparations de radioisotopes et l'étude de leur application à l'analyse du fer pur. Il s'agit essentiellement de

réaliser un progrès en mettant au point une séparation automatisée simple et sûre.

Avant d'exposer notre travail, nous consacrerons le premier chapitre à quelques généralités concernant ces composés que nous appellerons "séparateurs minéraux". Nous étudierons au second chapitre, les propriétés de rétention de l'oxyde de tungstène et les séparations chimiques que ce composé permet d'envisager. Puis, nous déterminerons au chapitre III, les conditions de fixation du fer, en tant qu'élément majeur, sur le dioxyde d'étain. Dans le dernier chapitre, nous décrirons l'application des propriétés de fixation du dioxyde d'étain à la séparation des impuretés du fer et l'automatisation de ces séparations.

CHAPITRE I

SEPARATEURS MINERAUX

I - TERMINOLOGIE/

Comme nous le verrons au paragraphe III de ce chapitre, les premiers travaux sur les composés minéraux concernaient principalement l'échange d'ions sur ces composés. Les termes d'échangeurs inorganiques ou échangeurs minéraux qui leur étaient attribués indiquent un mécanisme d'échange, ce qui n'est pas toujours le cas. Cette terminologie tend de ce fait, à être abandonnée. En effet, il ne saurait être question de comparer les fixateurs minéraux et les résines échangeuses d'ions dont les mécanismes d'action sont bien connus (20).

Le Professeur ROLLIER (Pavie) a proposé la dénomination de "séparateurs minéraux" ou "fixateurs minéraux" lors du Colloque International du C.N.R.S. sur l'Analyse par Activation (2 au 6 Octobre 1972 à SACLAY). Cette dénomination nous paraît plus appropriée parce qu'elle met l'accent sur les propriétés analytiques communes de ces composés minéraux : séparer des éléments les uns des autres par fixation sélective de quelques-uns, sans définir le mécanisme même de la réaction.

II - MECANISMES DE FIXATION/

Les mécanismes de fixation sont encore assez peu connus. Les modes de fixation mettent en jeu des phénomènes chimiques ou physico-chimiques susceptibles d'interférer entre eux. En effet, d'une part les réactions chimiques faisant intervenir le séparateur minéral peuvent dépendre de ses propriétés chimiques et de celles des ions en solution. D'autre part, ces réactions chimiques peuvent mettre en

jeu une partie seulement du séparateur (réaction en surface) ou sa totalité (réaction de déplacement).

Parmi l'éventail des processus inventoriés à ce jour et pouvant intervenir seuls ou simultanément, nous pouvons citer :

- la coprécipitation
- l'échange d'ions
- l'échange isotopique
- le déplacement
- la formation de cristaux mixtes
- l'effet de tamis moléculaire ...

Jusqu'à présent, les travaux sur ces mécanismes ne permettent pas à l'utilisateur de prévoir le comportement d'un élément mis en contact avec un séparateur minéral.

III - HISTORIQUE ET APPLICATIONS/

Lors des premiers travaux sur les composés minéraux, l'intérêt des chercheurs et des industriels s'est surtout porté sur l'étude des propriétés d'échangeurs d'ions de ces composés minéraux. Nous pouvons citer, par exemple, les travaux effectués en 1850-1852 sur les argiles naturelles (2) et des études sur des zéolithes synthétiques (alumino silicates) utilisées pour l'adoucissement de l'eau (3). Le livre de C.B. AMPHLETT (9) résume de façon approfondie l'avancement des études en 1964, à propos de l'échange d'ions sur les composés minéraux.

Dans les sciences de l'environnement, les applications sont nombreuses. Le césium est dosé par exemple dans les eaux (de mer, de rivière ou de pluie) par fixation sur les colonnes d'amiante imprégné de phosphomolybdate d'ammonium (4) ; la grande résistance des composés minéraux aux températures élevées et aux rayonnements ionisants de forte intensité les ont fait utiliser dans des domaines tels que le

traitement des eaux à haute température, la séparation des produits de fission, etc ... (5) (6) (7) (8).

En chimie analytique, cette technique était jusqu'à maintenant peu utilisée, c'est pourquoi F. GIRARDI et coll. (11) (12) ont étudié de façon systématique un certain nombre de composés minéraux afin d'explorer plus largement de nouvelles possibilités de séparations chimiques à l'aide de ces séparateurs minéraux.

Ce rappel historique permet de souligner l'importance et la diversité des applications des séparateurs minéraux. Un grand nombre de ces produits sont commercialisés et leur étude intéresse plusieurs laboratoires. Nous pouvons les classer de la façon suivante :

- les métaux tels que le cadmium, le titane en poudre ...
- les sels simples : chlorure de sodium, fluorure de calcium (13)
- les sels complexes : alumino-silicates (14), phosphomolybdate, ferrocyanures de nickel (15), de zinc (16), chromite de lanthane ...
- les oxydes : pentoxyde d'antimoine hydraté (1), oxyde de manganèse, oxyde d'étain, alumine ...
- les sulfures de cuivre (17), de plomb, de mercure, de molybdène (18), de cadmium (19) ...

Une bibliographie importante vient d'être publiée au sujet de ces séparateurs minéraux (10).

IV - QUALITES ANALYTIQUES DE CERTAINS COMPOSES MINERAUX SYNTHETIQUES/

1° Spécificité

Certains séparateurs minéraux sont susceptibles de fixer deux ou trois ions seulement. Par exemple, le pentoxyde d'antimoine hydraté est un séparateur très sélectif en milieu HCl 1N, pour le sodium et le tantale. Ces éléments sont fixés seuls et séparés de plus de 60 éléments. (Le coefficient de décontamination* pour le sodium est de 3×10^{-6} (1)).

* Le coefficient de décontamination est un coefficient empirique

présentant un certain intérêt en analyse par activation. Il est défini par le rapport de la radioactivité résiduelle après fixation à l'activité totale introduite au cours de la manipulation.

D'autres, au contraire fixent un grand nombre d'ions à l'exclusion de quelques éléments. C'est pourquoi les séparateurs minéraux sont bien adaptés à des séparations de groupes d'éléments. Dans plusieurs schémas d'analyses (21) (22) (23) (24), ils sont utilisés pour séparer quelques éléments à l'intérieur d'un groupe plus important déjà isolé de l'élément majeur au moyen d'une autre technique de séparation.

2° Capacité

Elle représente le poids d'élément retenu sur un gramme de séparateur minéral. Elle varie selon l'élément fixé sur le séparateur et également selon les conditions de rétention (concentration en acide, température ...). Le plus souvent, cette capacité est faible (de l'ordre de quelques dizaines de microgrammes). Cependant, elle peut atteindre des valeurs plus importantes.

1,4 m.eq. de fer (26 mg) par gramme de SnO_2 (Ch. III)

5 m.eq. d'argent (135 mg) par gramme de Sb_2O_5 hydraté (25)

1,35 m.eq. de sodium (31,5 mg) par gramme de Sb_2O_5 hydraté (26)

Les séparateurs minéraux étant plus généralement adaptés à la fixation d'éléments en traces, leur emploi peut être difficile lorsqu'il s'agit de retenir le constituant majeur de l'échantillon analysé.

3° Simplicité et rapidité des opérations

La technique d'utilisation des séparateurs minéraux est généralement simple. Le séparateur minéral est placé dans une colonne. Cette colonne est traitée par quelques millilitres d'une solution de même composition que celle contenant les éléments à séparer. La solution

étudiée est introduite dans la colonne. Après percolation, la colonne est lavée soigneusement. La vitesse d'écoulement de la solution est fonction de la granulométrie du séparateur minéral. Il existe actuellement, dans le commerce, des séparateurs dont la granulométrie convient bien à une utilisation en colonne. Lorsque cela est nécessaire, il est toujours possible d'exercer une pression au sommet de la colonne pour accélérer le débit. La plupart des expériences peuvent être réalisées en utilisant un appareillage simple qui permet une automatisation facile des opérations chimiques.

V - CADRE DE L'ETUDE : APPLICATIONS/

Les études systématiques entreprises par F. GIRARDI et coll. (cf. Chap. I 3) dès 1963 (1) montraient qu'il était possible d'utiliser certains composés minéraux pour effectuer des séparations chimiques. F. GIRARDI avait décrit le comportement de vingt composés minéraux dans différents milieux (acides nitrique, chlorhydrique, perchlorique, sulfurique et fluorhydrique). Compte tenu de l'intérêt de ces travaux du point de vue analytique, il était nécessaire de rassembler un maximum de données précises susceptibles de favoriser l'application des séparateurs minéraux. C'est dans ce but que de nouveaux séparateurs minéraux sont étudiés en collaboration, par quatre laboratoires européens, dont le Groupe de Recherche de Radiochimie Analytique du C.N.R.S. du Laboratoire "Pierre SUE". Ces laboratoires regroupent leurs informations et confrontent leurs résultats.

Dans des conditions bien définies, les séparateurs minéraux s'avèrent d'un emploi extrêmement simple et une méthode reproductible de séparation chimique. Nous en donnerons un exemple aux chapitres III et IV pour l'analyse du fer.

CHAPITRE II

ETUDE DE LA FIXATION DE QUELQUES RADIOISOTOPES SUR L'OXYDE DE TUNGSTENE

I - CHOIX DE L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE/

L'étude de la propriété de fixation sélective de certains ions sur des oxydes tels que le pentoxyde d'antimoine hydraté, le dioxyde d'étain, l'alumine, le dioxyde de manganèse, constitue un des thèmes de recherche du Groupe de Recherche de Radiochimie Analytique du C.N.R.S. du Laboratoire "Pierre SUE". Il s'agit également de comprendre les mécanismes de rétention sur les oxydes (30) (31). De façon à établir éventuellement des corrélations entre différents oxydes amphotères, nous avons choisi d'étudier l'anhydride tungstique dans l'espoir de contribuer ainsi à une meilleure compréhension des phénomènes de fixation.

En raison de son application possible pour l'analyse des métaux en solution acide, seul un oxyde insoluble ou très peu soluble dans les acides minéraux concentrés pouvait retenir notre attention.

L'oxyde de tungstène a été peu utilisé comme séparateur minéral (27) (28) (29).

II - PARTIE EXPERIMENTALE/

1° Caractéristique de l'anhydride tungstique

- produit utilisé :

Anhydride tungstique pur (Prolabo)

- résistance de WO_3 aux acides :

L'anhydride tungstique est insoluble dans les acides minéraux concentrés, excepté dans l'acide fluorhydrique. Il est

légèrement soluble en HF 6N.

- aspect général - granulométrie :

Le produit se présente sous forme d'une poudre fine vert clair.

Avec des colonnes de 0,7 cm de diamètre et de 3 cm de long, contenant 2,5 g de WO_3, le débit est d'environ 1 ml/heure à la pression atmosphérique. Dans nos expériences, les colonnes sont alimentées au moyen d'une pompe péristaltique, le débit d'élution est réglé à 1 ml/mn.

- prétraitement de la colonne :

L'anhydride tungstique est utilisé après lavage de la colonne par 5 ml d'une solution acide de même concentration que celle où les ions étudiés sont placés.

2° Méthode d'investigation

- mode opératoire :

L'anhydride tungstique est introduit dans des colonnes en polyéthylène de diamètre 0,7 cm et de 3 cm de haut. Ces colonnes sont bouchées par de la laine de quartz ou de téflon et contiennent environ 2,5 g de WO_3. Après passage de la solution acide contenant les ions à fixer, la colonne de WO_3 est lavée par 15 ml d'une solution de l'acide utilisé. Le séparateur minéral contenu dans la colonne est introduit dans un flacon. Sa radioactivité γ et celle de la solution éluée sont mesurées, puis comparées à la radioactivité γ d'une solution témoin. Un facteur de correction, défini expérimentalement, est appliqué afin de tenir compte de l'angle solide sous lequel le scintillateur reçoit le rayonnement γ.

Afin d'obtenir des résultats comparables, les conditions expérimentales sont maintenues constantes au cours de tous nos essais, à savoir :

- la température (ambiante : 20°C à 23°C)
- le poids du séparateur minéral (2,5 grammes)
- sa granulométrie (Ø = 0,025 mm)
- le volume de la solution contenant les ions à fixer (5 ml)
- le volume de lavage de la colonne (15 ml)
- le débit d'élution (1 ml/mn)
- la quantité d'élément introduite dans la colonne (50 µg d'entraîneur de l'élément étudié).

Le comportement des éléments est étudié en milieu acide à différentes concentrations correspondant aux milieux généralement utilisés lors de nos analyses.

Acide nitrique : 0,1 N - 1 N - 7 N et 14 N

Acide chlorhydrique : 0,1 N - 6 N et 12 N

- sélection des éléments :

Notre attention s'est portée plus particulièrement sur les éléments souvent décelés en analyse d'échantillons métalliques ou minéraux après irradiation neutronique. Pour cette raison, nous n'avons pas étudié les éléments légers tels que carbone, azote, oxygène, fluor qui font l'objet de dosage par irradiation au moyen de particules chargées ou de photons γ produits soit par un cyclotron ou un accélérateur linéaire.

Nous nous sommes donc surtout intéressés au comportement des éléments susceptibles de poser des problèmes de séparation chimique (As, Sb ; Mo, W ; Hf, Zr ; Sc, Lanthanides ; etc ...). Nous n'avons pas abordé l'étude des éléments dont les radioisotopes créés ont des périodes courtes (magnésium, aluminium, titane, vanadium, etc ...) ni ceux faisant l'objet de dosages séparés (platinoïdes, uranium, soufre, phosphore, chlore).

- radiotraceurs utilisés :

A l'exception du manganèse et du nickel, les essais sont effectués à l'aide des radioisotopes produits par irradiation neutronique des éléments stables dans un flux de 5.10^{12} à 3.10^{14} neutrons x cm^{-2} x s^{-1}.

Du fait de la courte période du ^{56}Mn, nous utilisons le ^{54}Mn produit par irradiation du fer dans un flux de neutrons rapides (voir tableau ci-dessous). Le ^{65}Ni, produit par irradiation du nickel dans un flux de neutrons thermiques a également une période trop courte (2,6 heures) pour servir de radiotraceur. Nous avons préféré un isotope de période plus longue, le ^{57}Ni produit par réaction (^{3}He,n) après irradiation du fer dans un cyclotron (cf. Tableau)

IRRADIATION	REACTION ISOTOPE PRODUIT	ENERGIES (KeV)	PERIODE
Neutrons thermiques	^{55}Mn (n,γ) ^{56}Mn	846,9 - 1810,7 2112,8	2,6 Heures
Neutrons rapides	^{54}Fe (n,p) ^{54}Mn	834,8	303 Jours
Neutrons thermiques	^{64}Ni (n,γ) ^{65}Ni	366,5 - 1115,4 1481,7	2,6 Heures
Hélions 3 (Cyclotron)	$^{56}Fe(He^{3},n)^{57}Ni$	β^{+} - 1378,4 127,4	1,5 Jours

Pour obtenir rapidement des informations sur les possibilités de fixation ou d'élution des ions sur un séparateur minéral, nous avons composé des solutions contenant plusieurs ions. Les solutions acides contiennent les radioisotopes de plusieurs éléments dont les énergies γ et les niveaux de radioactivité sont compatibles avec une caractérisation aisée de ces radioisotopes en utilisant un détecteur Ge-Li.

Nous avons utilisé un programme de calcul électronique mis au point par G. GUZZI (32) pour le dépouillement automatique des résultats. Afin d'identifier les éléments, une liste des énergies γ et de la période de chaque radioisotope créé est fournie à l'ordinateur.

De nombreux mélanges de radioisotopes peuvent être réalisés en choisissant les éléments que l'on désire étudier. En effet, les éléments d'un même groupe chimique possèdent des propriétés analytiques analogues. Ils ont donc un comportement similaire en solution et il est possible d'utiliser ces propriétés pour prévoir le comportement de ces éléments vis-à-vis du séparateur minéral. Lorsque quelques essais préliminaires confirment cette hypothèse, il est possible d'étudier la fixation d'un mélange de tout un groupe chimique d'éléments sur une même colonne.

Par exemple, quelques essais sur l'anhydride tungstique laissaient penser que les éléments de la première série de transition n'étaient pas fixés sur ce séparateur minéral. Les radioisotopes des métaux de transition et d'éléments voisins (Sc, Cr, Mn, Fe, Cu, Zn, Co, Ni) sont étudiés dans la même solution pour les sept milieux considérés.

A quelques exceptions près, les résultats obtenus confirment l'hypothèse émise. Ainsi, par exemple, nous verrons dans les tableaux de résultats que :

H Cl 0,1 N : 95% Sc - 95% Cr - 75% Fe fixés

H Cl 6 N : Aucun retenu

H Cl 12 N : Aucun retenu

HNO_3 0,1 N : 90% Sc - 90% Cr - 75% Fe fixés

HNO_3 1 N : 10% Fe fixés

HNO_3 7 N : 10% Fe fixés

HNO_3 14 N : 25% Fe fixés

III - RESULTATS/

1° Mode de présentation

Les résultats sont rassemblés sous forme de tableaux selon la présentation du tableau périodique de MENDELEEV, par séparateur minéral et par acide étudié. Sur les tableaux I et II, le rendement de fixation de chaque élément est porté en fonction de la concentration de l'acide considéré. Le rendement est représenté par :

$$R\ \% = \frac{Ao - As}{Ao} \times 100$$

où Ao mesure la radioactivité de la solution initiale

et As mesure la radioactivité de la solution après passage sur la colonne.

Le tableau III représente les rendements de fixation des éléments étudiés dans sept milieux acides.

2° Résultats

Plusieurs éléments sont fixés sur l'anhydride tungstique, oxyde amphotère échangeur d'ion ; leur rétention varie d'une manière plus ou moins marquée avec la concentration en acide. Les tableaux I et II rassemblent les résultats obtenus en milieux acides nitrique et chlorhydrique. Dans ces tableaux, nous indiquons l'état d'oxydation sous lequel les éléments se trouvent.

Les sels ou métaux utilisés comme traceurs sont dissous, pour la plupart, dans l'acide nitrique concentré. En milieu nitrique, l'état d'oxydation des ions étudiés est en général le plus élevé. Certains éléments peuvent cependant se trouver sous plusieurs états d'oxydation : Sb (III), (IV) et (V) ...

En milieu chlorhydrique, certains ions peuvent se complexer et former des groupes anioniques tels que $(Sb\ Cl_6)^-$, $(Au\ Cl_4)^-$, $(Fe\ Cl_4)^-$ ... Dans les faibles concentrations en acide nitrique ou chlorhydrique des groupes anioniques se forment par hydrolyse, comme par exemple $(As\ O_4)^{=}$, $(Sb\ O_4)^{=}$ ...

3° Interprétation des résultats

En utilisant une solution contenant un mélange de plusieurs éléments, il est possible d'obtenir en peu de temps des informations sur les propriétés de rétention du séparateur minéral.

A la suite des études préliminaires, nous avons remarqué que l'interprétation des résultats, telle qu'elle découle de nos expériences, doit être faite avec beaucoup de prudence.

En effet, plusieurs écueils peuvent apparaître.

a) La rétention d'un ion est différente lorsque celui-ci est à l'état de traces ou lorsqu'il est présent en quantité pondérable.

En effet, de nombreux radiochimistes ont constaté que certains ions en solution à l'état de traces s'adsorbent sur divers supports. En particulier, ces adsorptions ont souvent lieu sur les parois des récipients en contact avec la solution. Ces adsorptions imprévisibles interviennent quel que soit le matériau constitutif du récipient. C'est ainsi que Mademoiselle N. RENAULT a pu constater dans notre Laboratoire, l'adsorption de traces d'argent sur des récipients en verre ou en polyéthylène. Le tantale, l'indium et le vanadium sont également des éléments qui s'adsorbent facilement sur les mêmes matériaux.

La grande surface présentée par les séparateurs minéraux favorise les phénomènes d'adsorption physique ou chimique de façon d'autant plus sensible que la concentration de l'élément est plus faible. C'est le cas du tungstène en milieu acide nitrique.

Le tableau ci-dessous représente les rendements de fixation du tungstène sur WO_3 dans quatre milieux caractéristiques :

	HNO_3 0,1 N	HNO_3 14 N	H Cl 6 N	H Cl 12 N
5.10^{-6} Mole/litre	99,5	97	75	35
5.10^{-5} Mole/litre	77	35	75	35
2.10^{-3} Mole/litre	37	15	35	7

C'est pourquoi nos essais sont effectués en ajoutant 50 µg d'entraîneur au radioisotope de l'élément étudié.

b) Il faut tenir compte de l'interaction des ions en présence. Ceux-ci possèdent, vis-à-vis du séparateur minéral, des affinités relatives différentes.

Madame I.N. BOURRELLY a mis en évidence un exemple de l'influence que peut avoir ce phénomène sur des séparations chimiques, à propos de la fixation des métaux alcalins sur le pentoxyde d'antimoine hydraté. Le rubidium seul est fixé totalement sur le pentoxyde d'antimoine hydraté. La fixation du rubidium en présence d'une quantité équivalente de sodium est sensiblement diminuée ; elle peut devenir insignifiante en présence d'une quantité importante de sodium.

En résumé, les résultats obtenus ne sont que des renseignements pour une application possible. Ces résultats seront vérifiés et étudiés de façon plus approfondie dans les conditions précises de l'application.

4° Discussion des résultats

Plusieurs remarques peuvent être faites au sujet de la fixation des ions sur WO_3 en milieu nitrique.

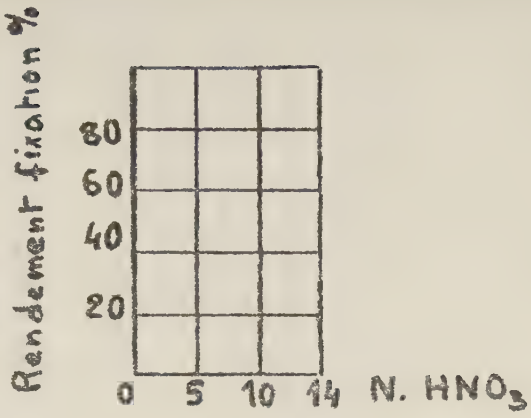
D'une manière générale, les adsorptions d'éléments en traces, sur les séparateurs minéraux sont d'autant plus importantes que la concentration du milieu est plus faible en acide (0,1 N).

- Les éléments de la première série de transition (excepté le fer) ne sont pas retenus en milieu acide nitrique, et acide chlorhydrique de normalité supérieure à 1 N.

- Sur l'anhydride tungstique, dans les différents milieux acides, on peut remarquer deux groupes importants d'éléments plus ou moins fixés :

. Les groupes IVa (zirconium, hafnium), Va (niobium, tantale) et VIa (molybdène, tungstène) du tableau périodique des

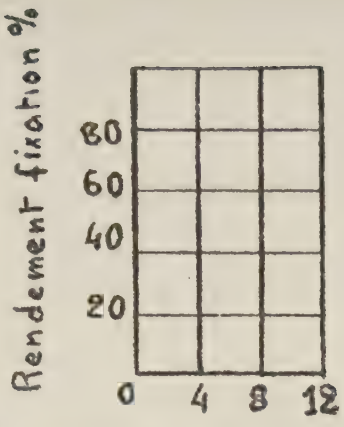
WO_3



Li	Be											B	C	N	O	F
Na^{+} N.A	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K^{+} N.A	Ca	Sc^{III}	Ti	V	Cr^{III}	Mn^{II} N.A	Fe^{III}	Co^{II} N.A	Ni^{II} N.A	Cu^{II} N.A	Zn^{II} N.A	Ga^{III} N.A	Ge	As^{III}_{V}	Se^{IV}	Br
Rb^{+} N.A	Sr	Y	Zr^{IV}	Nb^{V}	Mo^{VI}	Tc^{VII} N.A	Ru^{II} N.A	Rh	Pd	Ag^{I}	Cd^{II} N.A	In^{III} N.A	Sn^{IV}	Sb^{III}_{V}	Te^{IV}	I
Cs^{+} N.A	Ba	Ln	Hf^{IV}	Ta^{V}	W^{VI}	Re^{VII} N.A	Os	Ir	Pt	Au^{III}	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf					
La^{III}	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu^{III}	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu^{III}		

N.A = Non Fixé

WO_3



Li	Be											B	C	N	O	F
Na^{+} N.A	Mg											Al	Si	P	S	Cl
K^{+} N.A	Ca	Sc^{III}	Ti	V	Cr^{III}	Mn^{II} N.A	Fe^{III}	Co^{II} N.A	Ni^{II} N.A	Cu^{II} N.A	Zn^{II} N.A	Ga^{III} N.A	Ge	As^{III}_{V}	Se^{IV}	Br
Rb^{+} N.A	Sr	Y	Zr^{IV}	Nb^{V}	Mo^{VI}	Tc^{VII}	Ru^{II} N.A	Rh	Pd	Ag^{I}	Cd^{II} N.A	In^{III} N.A	Sn^{IV}	Sb^{III}_{V}	Te^{IV}	I
Cs^{+} N.A	Ba	Ln N.A	Hf^{IV}	Ta^{V}	W^{VI}	Re^{VII} N.A	Os	Ir	Pt	Au^{III}	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At
Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf					
La^{III} N.A	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu^{III} N.A	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu^{III} N.A		

N.A = Non Fixé

TABLEAU III

RENDEMENTS DE FIXATION DES ELEMENTS ETUDIES SUR L'ANHYDRIDE TUNGSTIQUE

	ACIDE NITRIQUE				ACIDE CHLORHYDRIQUE		
	0,1 N	1 N	7 N	14 N	0,1 N	6 N	12 N
ALCALINS	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2	≤ 0,2
SCANDIUM	90	1	1	2	95	≤ 0,5	≤ 0,5
CHROME	90	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	95	≤ 0,5	≤ 0,5
MANGANESE	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
FER	75	10	10	25	75	≤ 0,1	≤ 0,1
COBALT	5	3	3	5	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
NICKEL	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
CUIVRE	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3	≤ 0,3
ZINC	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
GALLIUM	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
ARSENIC	80	67	88	90	80	60	26
SELENIUM	76	65	65	72	30	5	2
ZIRCONIUM	17	2	7	68	15	10	5
NIOBIUM	98	98	98	92	95	92	90
MOLYBDENE	99	55	60	85	98	10	0,5
TECHNETIUM	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1	97
RUTHENIUM	8	5	5	7	5	3	3
ARGENT	64	88	88	90	30	≤ 0,5	≤ 0,5
CADMIUM	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
INDIUM	non reproductible	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
ETAIN	99,9	98	26	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	99
ANTIMOINE	88	54	85	93	99	≤ 0,3	≤ 0,3
TELLURE	80	78	54	56	35	18	0,5
LANTHANIDES	≤ 0,1	12	12	25	≤ 0,1	≤ 0,1	≤ 0,1
HAFNIUM	36	18	6	2	43	8	8
TANTALE	97	98	98	97	70	92	3
TUNGSTENE	99,5	97	97	97	98	75	35
RHENIUM	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5	≤ 0,5
OR	45	23	16	6	35	0,1	0,1

éléments.

. Les groupes V (arsenic, antimoine) et VI (sélénium, tellure).

Ceux-ci sont, dans la majorité des cas, mieux fixés sur WO_3 en milieu nitrique qu'en milieu chlorhydrique.

5° Exemples d'applications

Nous considérons qu'une fixation dont le rendement est de 90% peut permettre une séparation complète en utilisant plusieurs colonnes "en cascade". Par exemple, le rendement de fixation d'un élément contenu dans une solution traversant successivement trois colonnes est de 99,9%, ce qui est satisfaisant dans la grande majorité des cas.

- Une séparation intéressante, en milieu chlorhydrique 0,1 N est celle du scandium, de l'antimoine et du molybdène d'avec les lanthanides.

Le dosage des lanthanides dans les roches est un problème important. La séparation la plus simple et la plus rapide de l'ensemble du groupe des lanthanides est la précipitation de leurs oxalates. Dans ces conditions, le scandium est toujours précipité et sa radioactivité γ d'énergie bien supérieure à celles des éléments des lanthanides gêne leur dosage. L'antimoine, très souvent présent dans les échantillons analysés, est également entraîné dans des proportions variables, ainsi que le molybdène produit par la fission de l'uranium. Les oxalates sont facilement mis en solution en milieu chlorhydrique et il est dès lors possible de séparer le scandium, l'antimoine et le molybdène de l'ensemble des lanthanides. Cette technique peut être intéressante comme méthode de purification avant la séparation des lanthanides entre eux.

- En milieu chlorhydrique 12 N, l'étain est fixé sur l'anhydride tungstique avec le niobium, le technétium, une partie du tungstène et de l'arsenic. Le problème du dosage de l'étain dans le fer nous ayant déjà été posé, nous pouvons envisager d'utiliser les

propriétés de rétention de l'anhydride tungstique pour effectuer ce dosage. En effet, l'étain peut être dosé en utilisant un radioisotope de courte période.

^{123}Sn E_γ = 160,2 KeV T = 40 minutes

^{125m}Sn E_γ = 332 KeV T = 9,5 minutes

L'irradiation courte permet de limiter considérablement la radioactivité due à l'arsenic et au tungstène toujours présents dans les échantillons de fer. Le niobium possède également un isotope de courte période, mais sa concentration dans le fer est négligeable. Le molybdène peut conduire au ^{101}Tc de 14 minutes de période, par la réaction :

$$^{100}Mo\ (n,\gamma) \xrightarrow{^{101}Mo\ (\beta^-)} {}^{101}Tc$$

Les faibles concentrations en molybdène et la faible abondance de l'isotope ^{100}Mo font que cette réaction ne gêne pas. Le dosage peut donc être réalisé après attaque du fer par un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'eau oxygénée et passage de la solution sur une colonne d'anhydride tungstique. La radioactivité γ de l'étain est mesurée sur l'anhydride tungstique. La sensibilité du dosage est de l'ordre de 0,2 g/g pour une irradiation de 10 minutes dans un flux de 5.10^{12} n x cm^{-2} x s^{-1}.

CHAPITRE III

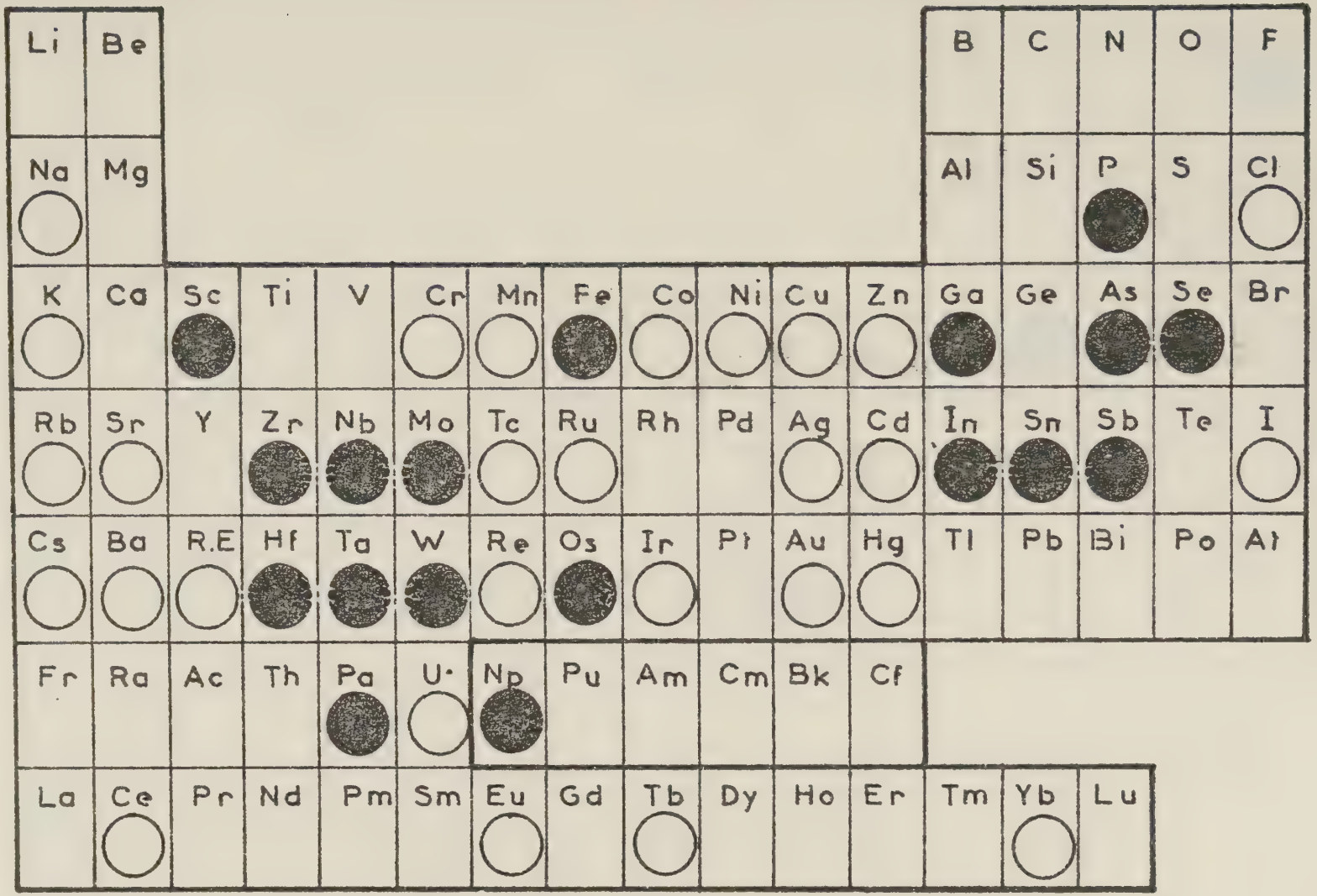
ETUDE DES PROPRIETES DE RETENTION DU DIOXYDE D'ETAIN

I - GENERALITES/

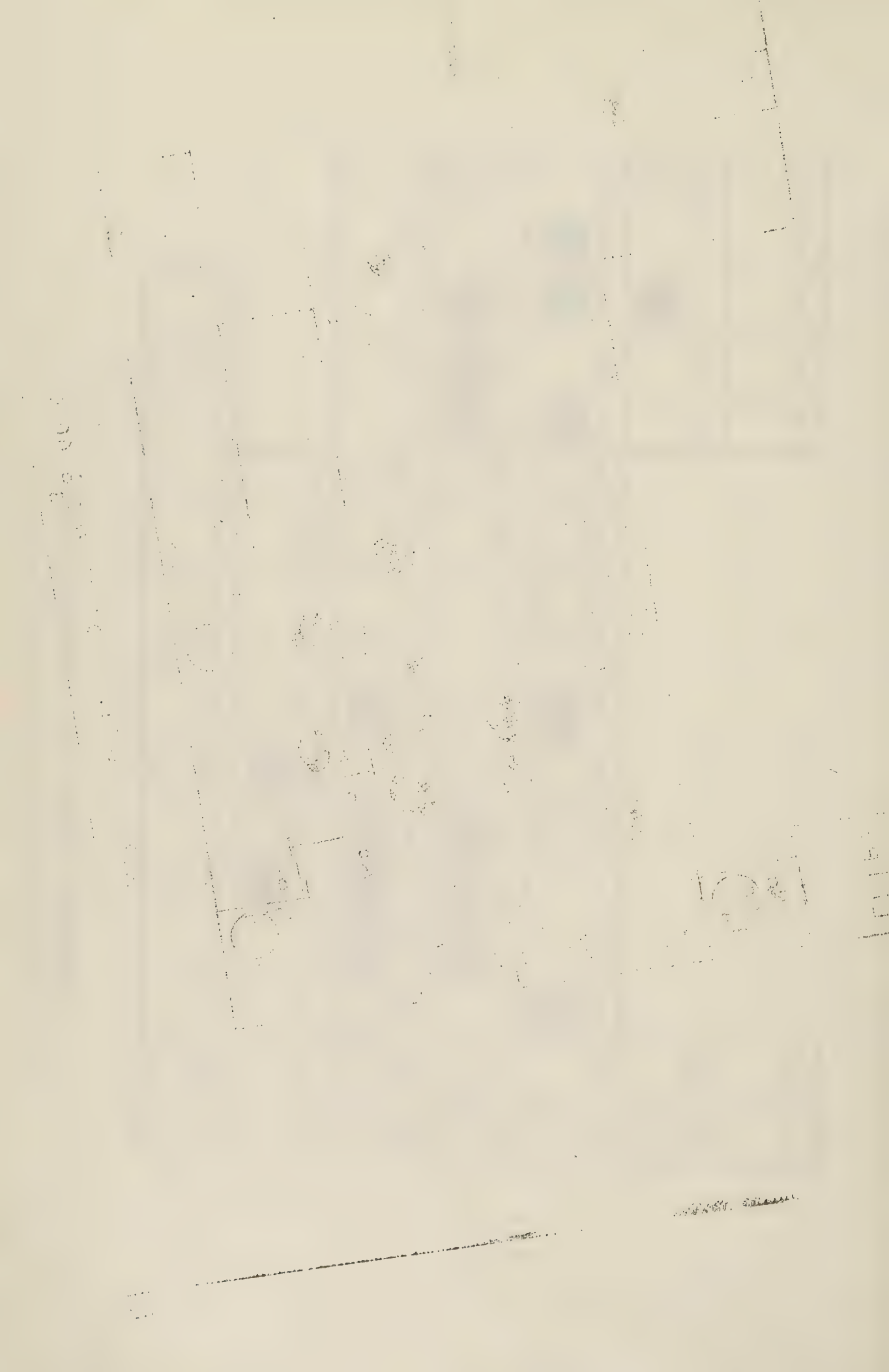
F. GIRARDI (1) a étudié la rétention d'une cinquantaine d'ions sur le dioxyde d'étain en milieu acide nitrique 0,1 N, 1 N, 7 N et 14 N, en milieu chlorhydrique 1 N, perchlorique 1 N et fluorhydrique 6 N. Les tableaux de résultats montrent que le fer est fixé sur SnO_2 en milieu acide nitrique. Le but que nous nous sommes proposé étant l'analyse systématique du fer, nous ne retiendrons de ces données que celles obtenues en milieu nitrique, rassemblées dans les tableaux (1) (2) (3) et (4).

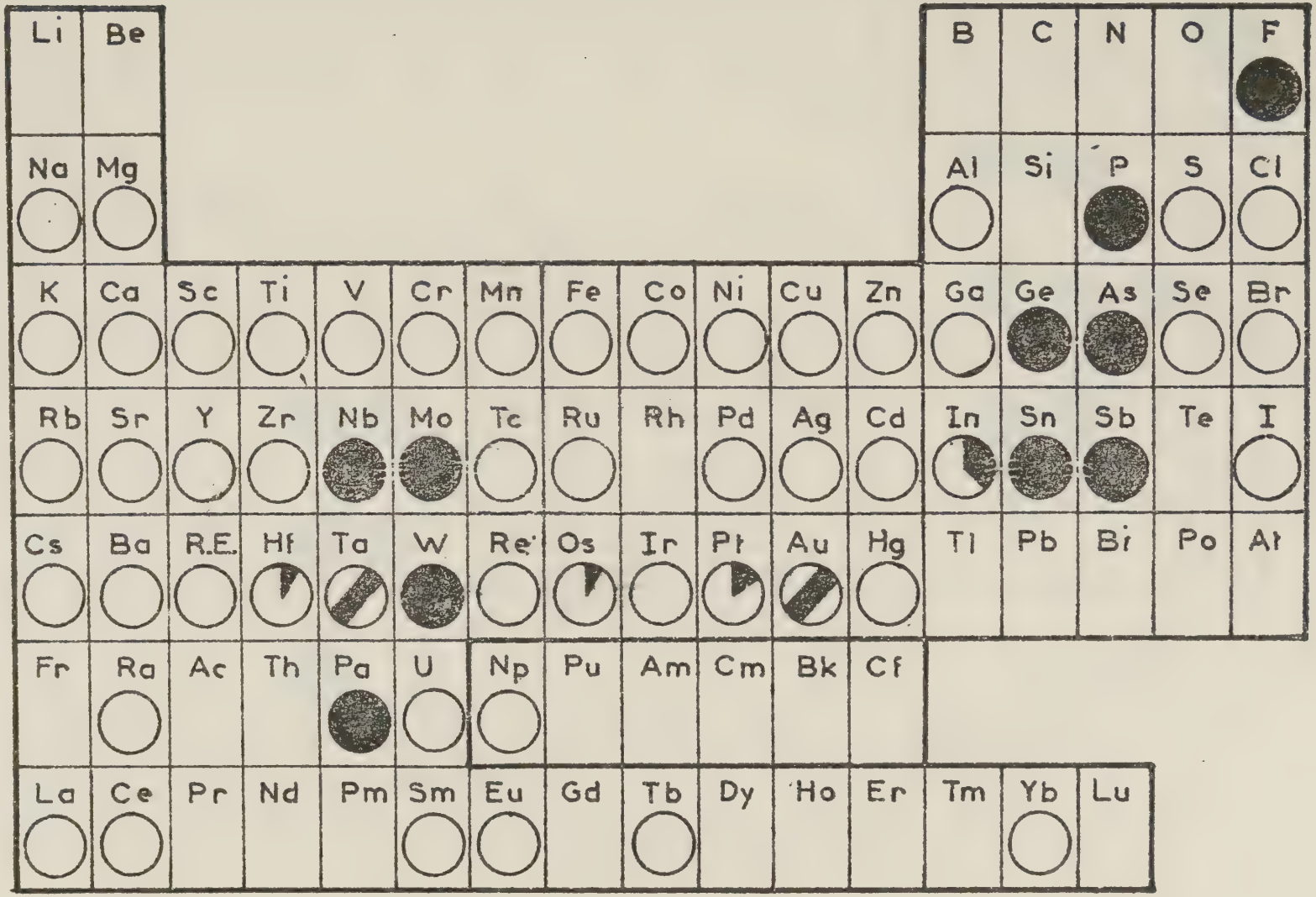
De l'étude de ces tableaux, il apparaît d'une part que l'arsenic, l'étain, l'antimoine, le niobium, le molybdène, le tantale, le tungstène et le protactinium sont fixés sur le dioxyde d'étain, quelle que soit la concentration en acide nitrique. Parmi ces éléments, l'arsenic, l'antimoine, le molybdène et le tungstène sont toujours présents dans les fers de haute pureté. D'autre part, le fer, le scandium, le gallium, le zirconium et le hafnium sont retenus sur SnO_2 en acide nitrique 0,1 N à 60°C alors qu'ils ne sont pas fixés en milieu nitrique plus concentré à température ambiante. Par ailleurs, tous les autres éléments dosables dans le fer ne sont pas fixés sur SnO_2 en milieu nitrique.

Il était dès lors possible d'envisager la fixation de l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le tungstène, le germanium, le sélénium, l'étain, le niobium, le tantale et le protactinium sur une colonne de dioxyde d'étain en milieu nitrique 1 N et de séparer

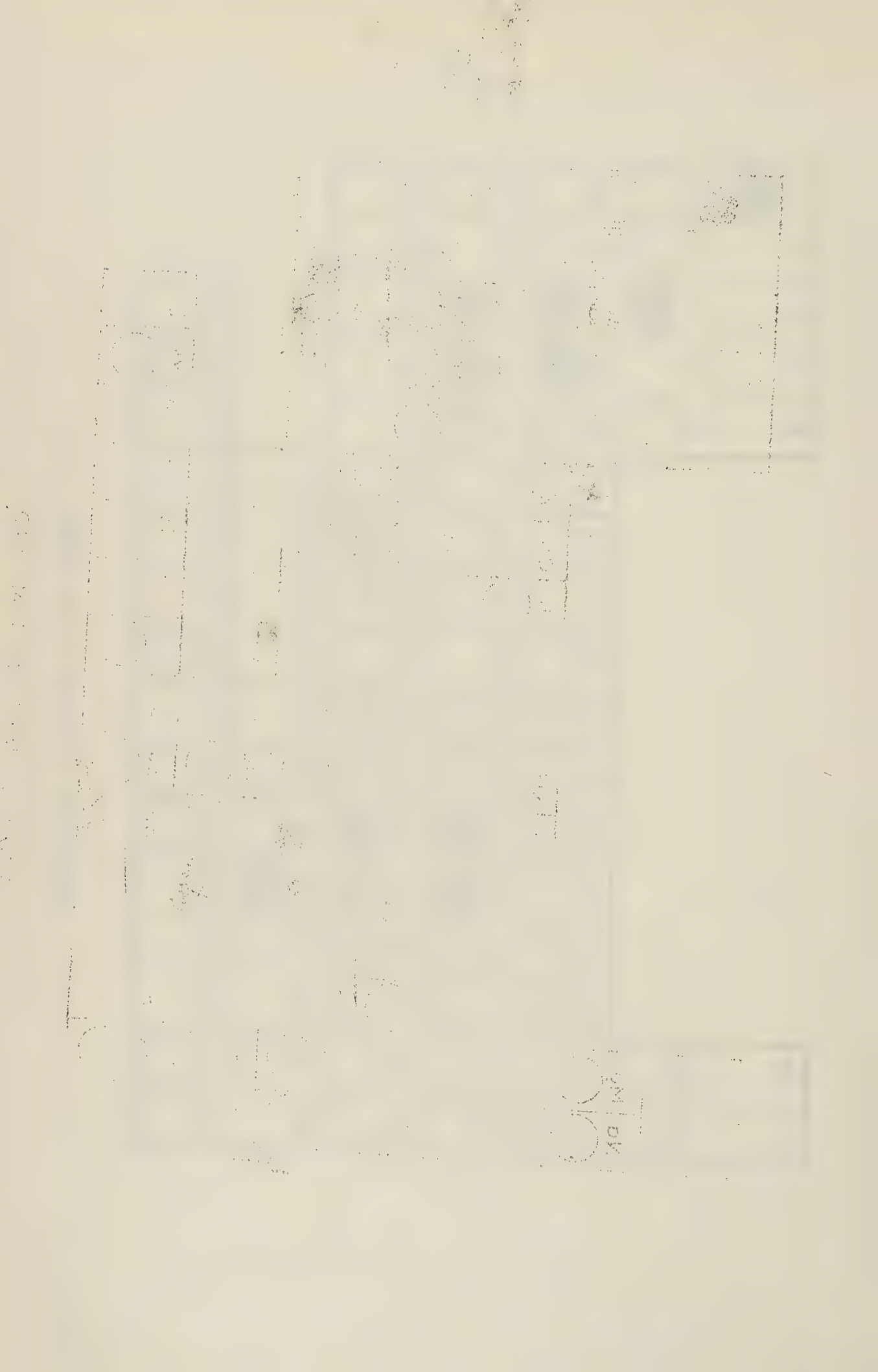


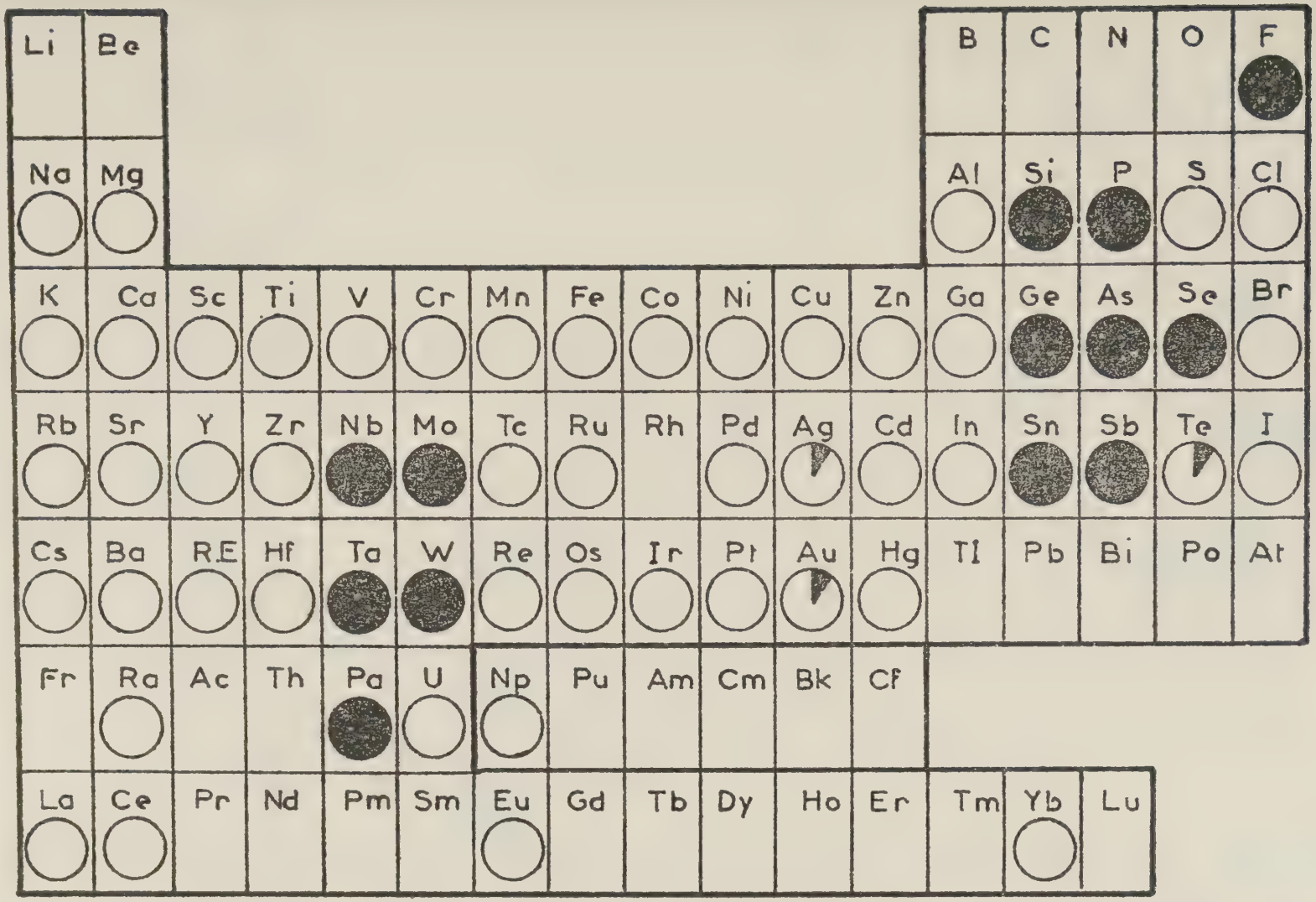
DIOXYDE D'ETAIN 0.1 M HNO_3 à 60°C



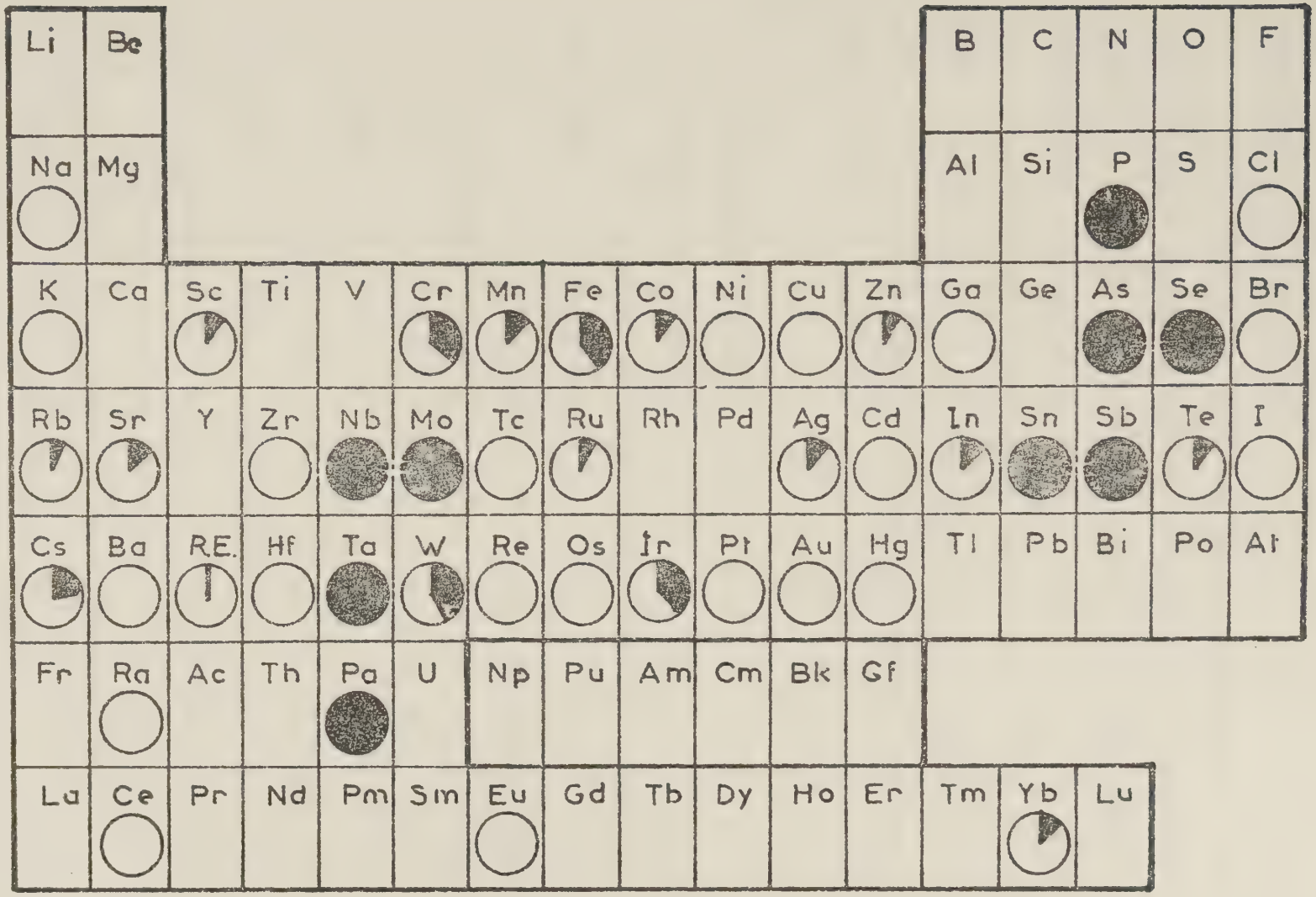


DIOXYDE D ETAIN 1 M HNO_3





DIOXYDE D'ETAIN 7 M HNO_3



DIOXYDE D ETAIN 14 M HNO_3

ces éléments du fer.

A 60°C, il est possible de fixer des traces de fer, de scandium, de gallium, de zirconium et de hafnium sur une colonne de dioxyde d'étain en acide nitrique 0,1 N ; tous les autres éléments recherchés ne sont pas retenus.

Nous avons donc envisagé d'éliminer le fer par fixation sur SnO_2 et de le séparer, de cette façon, de la plupart de ses impuretés. Afin de vérifier la validité de cette hypothèse, nous avons étudié le comportement du fer sur le dioxyde d'étain en milieu nitrique.

II - PARTIE EXPERIMENTALE/

1° Séparateur minéral

Différentes publications ont décrit les propriétés physico-chimiques du dioxyde d'étain (33) (34).

On distingue deux formes d'oxyde stannique hydraté, appelées acides stanniques α et β. Les deux formes α et β se distinguent par la quantité d'eau absorbée dans les grains de SnO_2 et par des degrés d'agglomération différents.

On prépare l'acide stannique α par hydrolyse à froid d'un sel d'étain et la forme β par oxydation de l'étain par l'acide nitrique chaud ou par hydrolyse d'une solution chaude d'un sel d'étain.

La forme α est peu stable et se transforme finalement en acide β stannique en passant par des états intermédiaires mal définis. On accélère son vieillissement par élévation de la température.

Les deux formes ont le même spectre de rayons X (35) et les mêmes paramètres MÖSSBAUER (36). En chauffant, l'eau est perdue par les deux produits de manière continue jusqu'à déshydratation complète (37), c'est-à-dire qu'il ne semble pas y avoir d'hydrates définis de SnO_2.

La forme α est soluble dans l'acide sulfurique, dans l'acide chlorhydrique dilué (3 N) ainsi que dans les bases fortes ; la forme β

est presque totalement insoluble dans les acides et les bases.

Le produit que nous utilisons, dont GIRARDI a étudié les propriétés de rétention (SnO_2 Reagent grade RP CARLO ERBA - Milan Italie), est insoluble dans les acides ; il s'agit donc vraisemblablement d'acide β stannique ou tout au moins d'un mélange à forte prédominance de la forme β.

2° Caractéristiques du produit et réactifs

- Nom commercial du produit

Dioxyde d'étain - Reagent grade R.P. CARLO ERBA Milan Italie

- Résistance du produit aux acides

SnO_2 est insoluble dans les acides minéraux et les bases.

- Aspect général - granulométrie

Le dioxyde d'étain commercial, d'aspect bien cristallisé, est légèrement coloré (jaune -vert). Les diamètres des grains sont très divers. Par tamisage nous avons séparé quatre lots :

35 à 40% dans le tamis 0,025 - 0,1 mm

35 à 40% dans le tamis 0,1 à 0,2 mm

10 à 20% dans le tamis 0,2 à 0,5 mm

environ 5% dans le tamis 0,5 mm

- Prétraitement de la colonne

La granulométrie de ce séparateur minéral étant mal définie, les grains très fins de SnO_2 doivent être éliminés par décantation successive du produit. La colonne, une fois remplie, est lavée par 5 ml d'une solution acide du milieu étudié.

- Traceurs utilisés

Les essais préliminaires ont été effectués en utilisant des traceurs radioactifs de l'élément étudié. Ces radiotraceurs ont été obtenus par irradiation des éléments dans un flux de neutrons de

l'ordre de 10^{13} n x cm^{-2} x s^{-1}. Pour certains de nos essais, nous avons utilisé du ^{59}Fe de haute activité spécifique fourni par le service des radioéléments artificiels du Commissariat à l'Energie Atomique.

La radioactivité γ des radioisotopes est mesurée à l'aide d'une installation de spectrométrie γ comprenant un sélecteur d'amplitude 4000 canaux relié à un détecteur NaI (Tl) 3" x 3" ou à un détecteur Ge(Li) de 40 cm^3 (résolution 2,7 KeV pour la raie à 1332 KeV du 60 Co - Efficacité 6%).

3° Conditions expérimentales

- Etude statique

Les essais sont réalisés en agitant une solution de nitrate de fer radioactif ou d'un autre élément marqué de concentration environ 10^{-4}M, en présence d'un gramme de SnO_2. Après décantation et centrifugation de la liqueur surnageante, une partie aliquote de la solution est prélevée et sa radioactivité γ est comparée à celle d'une solution témoin.

La mesure de la capacité de fixation de SnO_2 pour le fer a été effectuée en mettant en contact des solutions de concentrations croissantes en fer, avec un gramme de SnO_2. Au cours de nos études, nous avons fait varier les paramètres suivants : temps d'agitation, concentration en acide nitrique et température.

- Etude dynamique

Les conditions expérimentales des essais que nous avons réalisés sont identiques à celles que nous avons décrites au chapitre I.

4° Mode de présentation des résultats

Les résultats obtenus au cours des études statiques sont définis par le rendement de fixation du fer sur SnO_2 pour un temps d'agitation t, soit (R_t) et par le coefficient de distribution (D_B).

Le rendement de fixation de l'élément étudié est donné par la formule :

$$R_t = \left[\frac{A_o - b\,A_s}{A_o} \right]_t \times 100 \qquad (1)$$

où A_o représente la radioactivité totale en imp/min. de la solution avant la mise en contact avec SnO_2.

A_s représente la radioactivité en imp/min. d'une prise aliquote de la solution après un temps d'agitation t.

b est un facteur tenant compte de la dilution.

Le coefficient de distribution D_B est le rapport entre la quantité d'élément fixé et la quantité d'élément restant en solution, rapportée à l'unité de masse pour le solide et à l'unité de volume pour la solution.

$$D_B = \left[\frac{A_o - bA_s}{bA_s} \right]_t \times \frac{V_s}{M\ SnO_2} \qquad (2)$$

où V_s est le volume de la solution exprimé en millilitre et M SnO_2, le poids de dioxyde d'étain.

La capacité de SnO_2 pour le fer est définie par le poids de fer, exprimé en milligramme, fixé sur un gramme de SnO_2.

III - ETUDE DE LA RETENTION DU FER SUR LE DIOXYDE D'ETAIN/

1° Etude cinétique de la fixation du fer

Dans ses travaux, F. GIRARDI montre que le fer est totalement fixé sur SnO_2 en milieu acide nitrique 0,1 N à 60°C. Il nous a paru intéressant d'étudier la cinétique de fixation du fer à différentes températures afin d'évaluer l'importance de ce paramètre sur la fixation du fer.

Les résultats expérimentaux sont rassemblés sur les courbes

de la figure (1). A température ambiante, l'équilibre n'est atteint qu'au bout d'une centaine d'heures environ. Pour un temps d'agitation compris entre 20 et 30 minutes, moins de 25% du fer sont fixés sur SnO_2 en milieu nitrique 0,1 N. Par contre, à 60°C, l'équilibre est atteint très rapidement. La fixation du fer est totale après une agitation de 10 minutes.

Les conditions de mise en solution du fer - attaque nitrique, concentration et reprise de la solution - sont telles qu'il n'est pas possible de connaître avec précision la concentration en acide lors de la mise en solution de l'échantillon de fer à analyser. Il était donc très important de connaître les cinétiques de fixation du fer pour des concentrations en acide nitrique variant entre 0,1 N et 1 N, c'est-à-dire les valeurs extrêmes des variations possibles en cours d'analyse. Nous nous sommes limité aux cinétiques de fixation du fer pour les concentrations 0,1 N, 0,5 N et 1 N en acide nitrique. La figure (2) représente les courbes de cinétique de fixation du fer en milieu acide nitrique 0,5 N à différentes températures. Nous observons qu'à 60°C la vitesse de fixation du fer est relativement lente. En effet, au bout de 20 minutes d'agitation, 75% seulement du fer sont fixés sur le dioxyde d'étain à cette température. Pour obtenir des résultats analogues à ceux cités plus haut (en acide nitrique 0,1 N), il est nécessaire d'élever la température à 100°C. Dans ces conditions, la fixation du fer est totale (R% = 100) et l'équilibre est atteint en 10 minutes.

En milieu nitrique 1 N, la vitesse de fixation est encore plus lente, comme le montrent les courbes de la figure (3). A cette concentration en acide nitrique et pour une température de 100°C, l'équilibre n'est atteint qu'au bout de 20 minutes environ. A 60°C, le fer n'est fixé qu'à 50% pour une durée d'agitation d'une vingtaine de minutes.

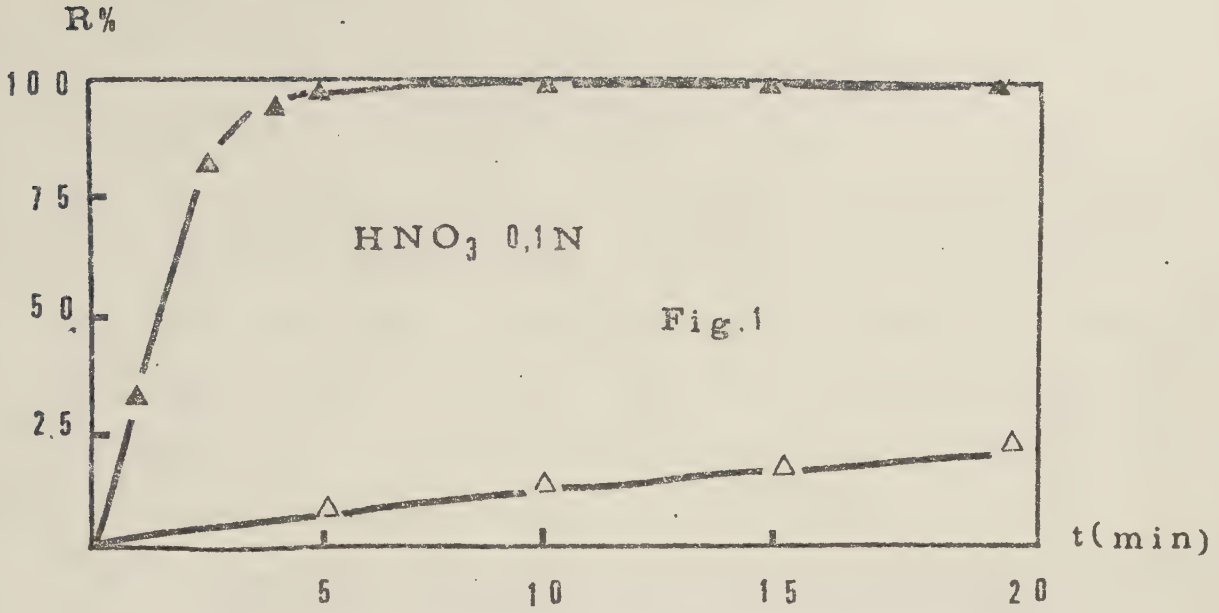


Fig.1

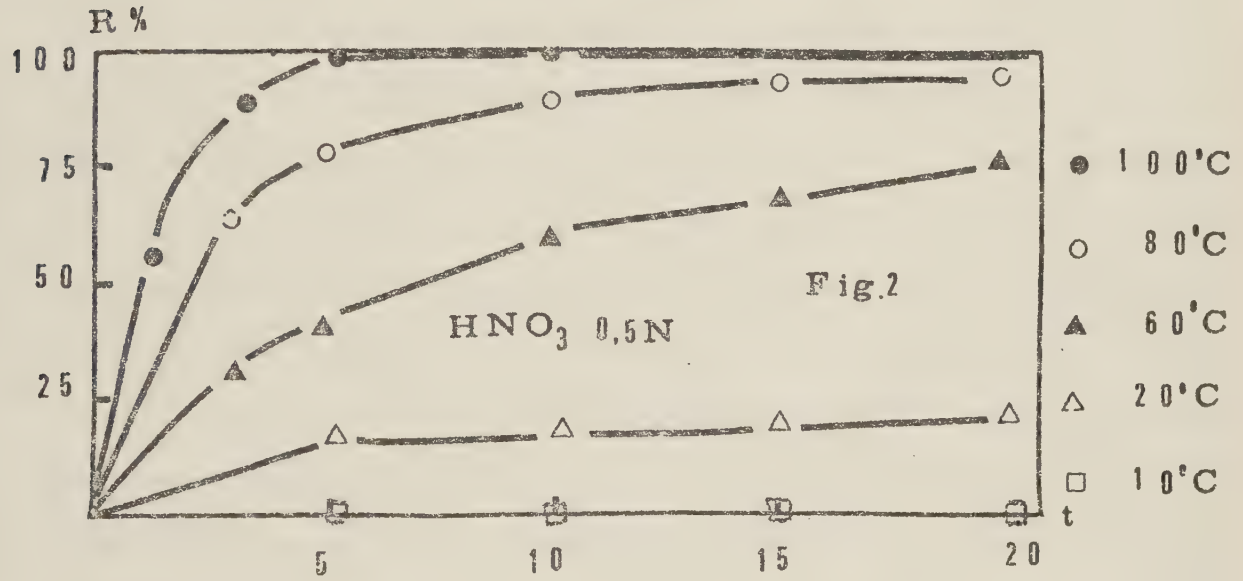


Fig.2

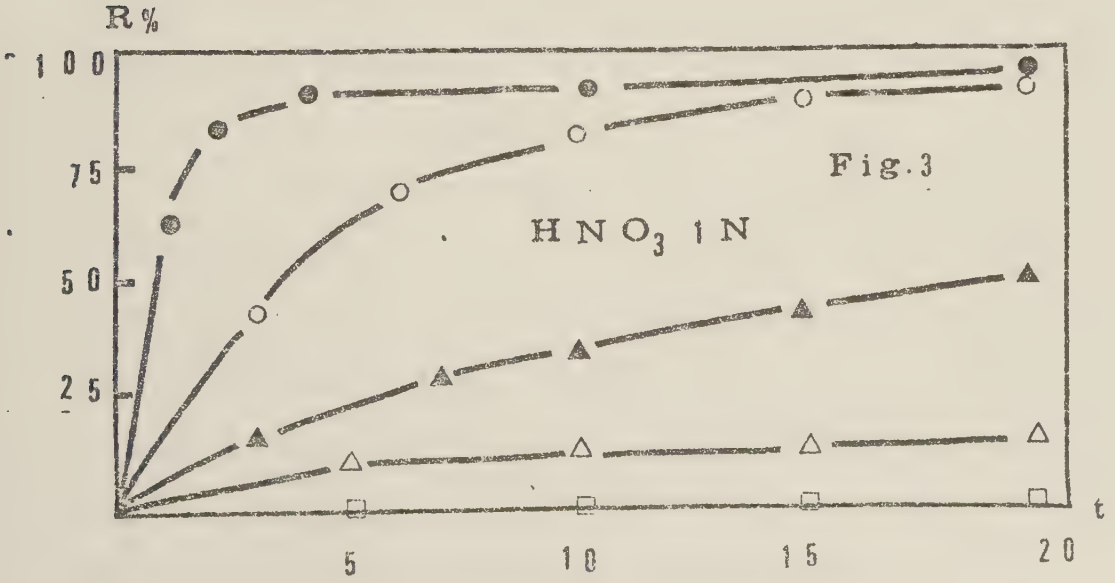


Fig.3

Fait important, le fer n'est pratiquement pas fixé à une température de 10°C (rétention 0,5%) alors qu'à la température ambiante (20°), la fixation du fer est de 10 à 15% au bout de 20 minutes. C'est ce résultat très important que nous avons utilisé pour la mise au point d'un schéma d'analyse systématique du fer. De tout ce qui précède, il faut souligner que la fixation du fer est d'autant plus importante que la température est plus élevée. Nous avons mis à profit cette propriété lors de l'élimination du fer en cours d'analyse.

2° Etude de la variation du coefficient de distribution du fer en fonction de la concentration en acide nitrique

Les courbes de la figure (4) regroupent les valeurs des coefficients de distribution apparents du fer pour des concentrations en acide nitrique croissantes, à une température de 60°C. La variation de la vitesse de fixation du fer en fonction de la concentration en acide nitrique est très importante. Les coefficients de distribution sont calculés à partir de la formule (2) dans laquelle $(A_o - b\,A_s)_t$ et $(b\,A_s)_t$ sont les mesures de la radioactivité de SnO_2 et de la solution pour une durée d'agitation t supérieure ou égale au temps de mise en équilibre du système. Ce temps devient très grand pour les concentrations en acide nitrique élevées. D'un point de vue expérimental, la connaissance de la variation du coefficient de distribution du fer ne présente de ce fait qu'un intérêt très limité.

C'est pourquoi nous avons choisi pour l'ensemble des mesures, le temps nécessaire à la mise en équilibre du fer à 60°C, en milieu acide nitrique 0,1 N. En conséquence, toutes les autres valeurs présentées sur la figure (4) ne peuvent être considérées que comme des coefficients de distribution apparents dans nos conditions expérimentales. Ces conditions sont les suivantes : agitation de la solution acide de fer pendant 20 minutes à une température de 60°C. La figure (4) montre que le coefficient de distribution décroît rapidement lorsque

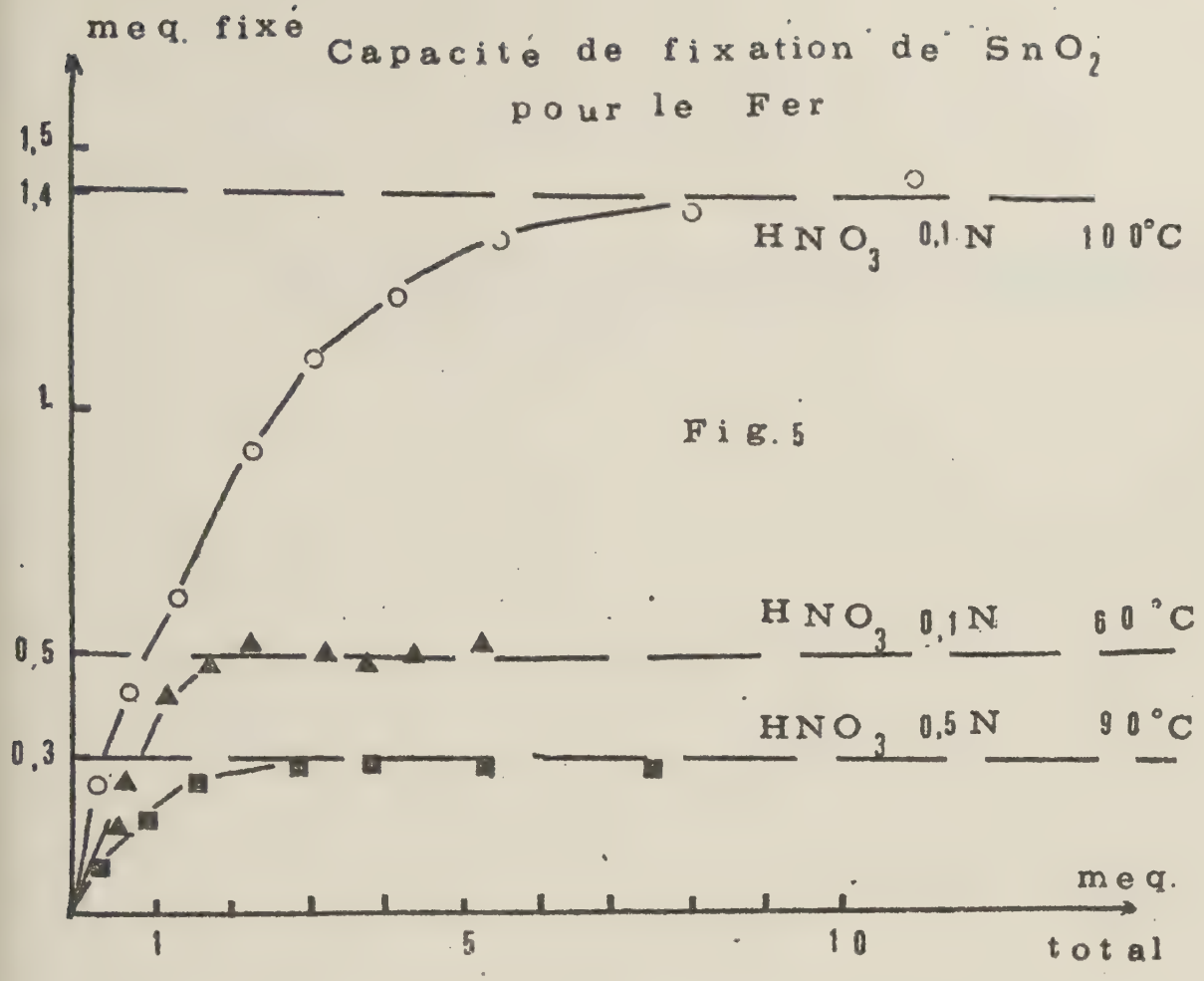

meq. fixé
Capacité de fixation de SnO_2
pour le Fer
1,5
1,4
1
0,5
0,3
HNO_3 0,1 N 100°C
HNO_3 0,1 N 60°C
HNO_3 0,5 N 90°C
meq.
1
5
10
total

Fig. 5

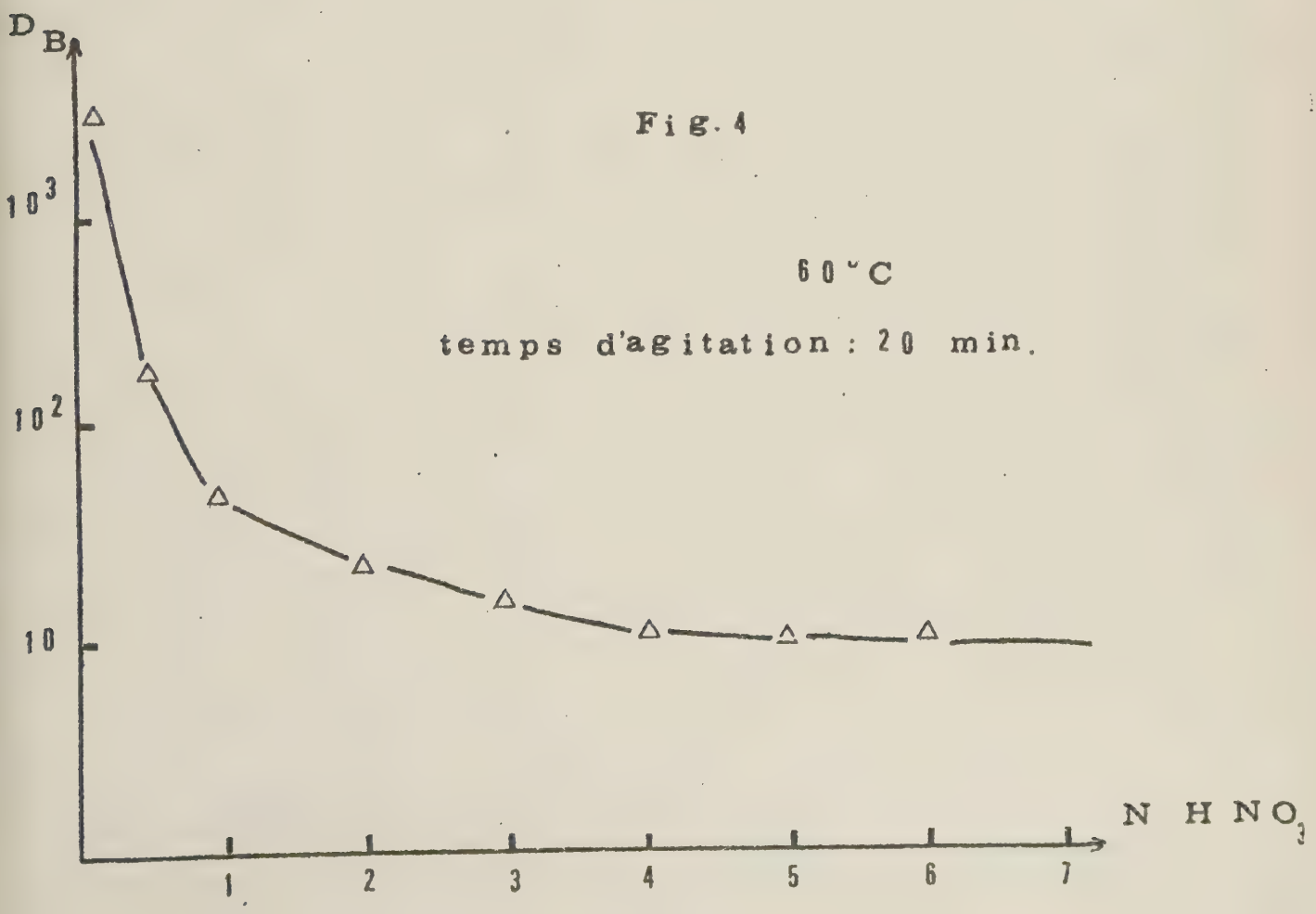

D_B
10^3
10^2
10
60°C
temps d'agitation : 20 min.
N HNO_3
1
2
3
4
5
6
7

Fig. 4

la concentration en acide nitrique augmente. La fixation du fer est maximum pour des concentrations en acide nitrique comprises entre 0,1 N et 0,3 N.

3° Etude de la variation de la capacité de fixation du dioxyde d'étain pour le fer, en fonction de la concentration en acide nitrique et de la température

- Conditions expérimentales

Pour mesurer la capacité de fixation de SnO_2, nous avons agité 50 ml de la solution acide de fer (^{59}Fe) traceur auquel est ajouté un poids connu croissant de fer stable mis en contact avec un poids déterminé de SnO_2 (1 à 10 g). Nous avons déterminé les courbes de variation de la capacité du SnO_2 pour le fer.

En milieu acide nitrique 0,1 N à 60°C

En milieu acide nitrique 0,1 N à 100°C

En milieu acide nitrique 0,5 N à 100°C

en agitant les solutions 20 minutes.

Ces conditions correspondent à des rendements de fixation de 100% de fer à l'état de trace.

(HNO_3 0,5 N) à 90° - 100°C capacité : 5 mg/fer/g SnO_2 = 0,27 meq/g

(HNO_3 0,1 N) à 60° - 70°C capacité : 9 mg/fer/g SnO_2 = 0,48 meq/g

(HNO_3 0,1 N) à 90° - 100°C capacité : 26 mg/fer/g SnO_2 = 1,4 meq/g

Les courbes de la figure (5) montrent que la capacité du dioxyde d'étain pour le fer croît lorsque la température augmente et la concentration en acide nitrique diminue. Nous avons pu mettre en évidence expérimentalement que les variations des concentrations en acide nitrique de la solution ferrique telles que nous les avons définies plus haut (0,1 et 0,5 N) n'affectent pas les séparations chimiques mises en oeuvre.

IV - HYPOTHESES SUR LES MECANISMES/

Plusieurs hypothèses ont été émises au sujet du mécanisme

de fixation du fer sur le dioxyde d'étain. AMPHLETT (9) signale que des séparateurs minéraux tels que ThO_2 et ZrO_2, aux propriétés proches de SnO_2 sont capables de fixer des cations qui forment rapidement des liaisons avec l'oxygène, c'est-à-dire ceux qui s'hydrolysent rapidement, comme Fe^{III}. DONALDSON et FULLER (34) ont étudié les propriétés d'échange du dioxyde d'étain et les mécanismes de fixation sur ce séparateur. Les auteurs pensent que le dioxyde d'étain hydraté est simplement "humide" ; ils confirment qu'il n'existe pas d'hydrates définis de dioxyde d'étain et ils émettent l'hypothèse que l'eau est adsorbée sur l'oxyde et réagit elle-même en échangeur.

- Quelques observations semblent confirmer l'hypothèse qu'une partie du fer est fixée en milieu nitrique 0,1 N à 100°C sous forme d'un hydroxyde de fer sur le dioxyde d'étain.

a) Lors du passage de la solution ferrique sur la colonne, une coloration brune apparaît sur le dioxyde d'étain. Celle-ci est due probablement à la précipitation d'un hydroxyde de fer.

b) La fixation du fer est favorisée par une concentration faible en acide nitrique et une température élevée, ce qui favorise l'hydrolyse.

- Toutes ces hypothèses permettent de penser que SnO_2 fixe le fer sous forme d'hydroxyde. Il est cependant probable que ce ne soit pas le seul mécanisme intervenant lors de la fixation du fer sur le dioxyde d'étain. Les études d'AMPHLETT et coll. (9) ont montré également que le dioxyde d'étain hydraté est un échangeur d'ions amphotère. A pH faible (pH 2 à 5), il se comporte comme un échangeur d'anions : à pH élevé, il échange les cations.

- Dans la zone de pH de nos expériences, le dioxyde d'étain échange des anions. PASCAL signale l'existence de produits de dissociation tels que $(Fe (NO_3)_2 O)^-$. On peut supposer qu'en solution, cet

anion, formé par hydrolyse soit lors de l'attaque du fer par l'acide nitrique à chaud, soit lors de la dilution de la solution, pourrait aussi être fixé sur le dioxyde d'étain.

CHAPITRE IV

APPLICATION A L'ANALYSE SYSTEMATIQUE DU FER

I - HISTORIQUE/

Plusieurs schémas d'analyse systématique des impuretés des métaux purifiés par zone fondue ont déjà été mis au point depuis 1955 au Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique (38) (39) (40) (41). Les analyses doivent répondre au besoin qu'ont les métallurgistes de connaître la pureté du métal obtenu aux différentes étapes de la préparation des métaux purs. C'est en particulier dans le cadre de cette étude que N. DESCHAMPS (39) a proposé un schéma d'analyse systématique du fer et du nickel de haute pureté.

Plus récemment, du fer de haute pureté préparé à l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne sur la demande du Bureau National de Métrologie doit constituer un métal de référence. Le métal est analysé dans différents laboratoires afin de permettre une comparaison des moyens d'analyse mis en jeu en vue de vérifier la pureté du métal analysé et du choix de la méthode la mieux adaptée.

C'est donc pour répondre à ces besoins que nous avons étudié un nouveau schéma d'analyse systématique permettant en particulier d'effectuer un grand nombre d'analyses systématiques (43).

II - ETUDE DU COMPORTEMENT DES IMPURETES TOUJOURS PRESENTES DANS LES ECHANTILLONS DE FER DE HAUTE PURETE/

1° Choix des éléments à doser

Nous avons comparé les nombreux résultats d'analyses des échantillons de fer de haute pureté effectuées à Vitry par N. DESCHAMPS

Le tableau (5) est représentatif des éléments décelés dans les fers purs. Parmi ceux-ci, le nickel, l'aluminium, le vanadium, l'étain, le soufre et le phosphore sont toujours dosés dans des échantillons faisant l'objet d'irradiations séparées (39) (42).

L'étude de ce tableau montre que les éléments suivants sont toujours présents à des teneurs significatives dans les échantillons analysés : arsenic, antimoine, molybdène, tungstène, gallium, scandium, zirconium, cuivre, or, argent, chrome, zinc, cobalt, manganèse et sodium. Nous nous sommes donc attaché à la séparation de ces éléments dans nos échantillons de fer. Le sélénium, le tellure, les lanthanides et les alcalino-terreux ne sont pas dosés systématiquement, mais peuvent être décelés dans les fractions où ils se trouvent respectivement (voir schéma fig. 6).

2° Schéma

- Irradiation du fer

Le dosage des impuretés dans le fer s'effectue à partir d'une plaquette de 100 mg environ. La plaquette est décapée avant irradiation, puis enveloppée dans du papier d'aluminium très pur de 50 μ d'épaisseur. L'échantillon est irradié pendant 3 à 8 jours, en même temps que les étalons dans le réacteur EL 3 de Saclay, sous un flux de neutrons thermiques de 2 à 5.10^{12} n x cm^{-2} x s^{-1}.

- Réactions nucléaires utilisées

Les éléments recherchés à l'état de traces sont caractérisés et dosés à partir des isotopes radioactifs formés par réaction (n,γ). Cependant, la proportion des neutrons rapides d'énergie supérieure à 1 MeV peut ne pas être négligeable et il faut tenir compte des réactions nucléaires susceptibles de produire des isotopes gênants pour certains dosages. Ces réactions formées à partir du fer sont :

^{54}Fe (n,p) ^{54}Mn T = 335 Jours E_γ = 834,8 KeV

TABLEAU V

CONCENTRATIONS en p.p.m.

ELEMENTS	Fer ZFJS5	Fer ZFMA6	ELEMENTS	Fer ZFJS5	Fer ZFMA6
NICKEL	1,02	0,33	SELENIUM TELLURE	$\leqslant$ 0,05	$\leqslant$ 0,05
CUIVRE	0,16	0,97	ARGENT	$\leqslant$ 0,01	$\leqslant$ 0,01
MOLYBDENE	1,53	0,24	SODIUM	0,08	0,02
CHROME	0,33	0,3	TERRES RARES	$\leqslant$ 0,01	$\leqslant$ 0,01
MANGANESE	$\leqslant$ 0,06	0,03	STRONTIUM BARYUM	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,1
TUNGSTENE	0,012	0,04	CALCIUM	$\leqslant$ 0,1	$\leqslant$ 0,1
ARSENIC	0,003	0,013	ALUMINIUM	1,02 0,94	86
ANTIMOINE	0,001	0,002	VANADIUM	$\leqslant$ 0,05 $\leqslant$ 0,05	$\leqslant$ 1
OR	0,001	0,03	SOUFRE	0,24	
COBALT	0,12	2,9	PHOSPHORE	0,5 0,32	0,8
ZINC	$\leqslant$ 0,05	$\leqslant$ 0,03	ZIRCONIUM	$\leqslant$ 0,01	
GALLIUM	$\leqslant$ 0,01	$\leqslant$ 0,007			

Fer ZFJS5 : Fer préparé par fusion de zone en nacelle de chaux de fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer d'origine carbonyle, purifié par échange d'ion.

Fer ZFMA6 : Fer préparé par fusion de zone en nacelle de cuivre de fer électrolytique déposé à partir d'une solution de fer OH purifié par échange d'ion.

^{56}Fe (n,p) ^{56}Mn T = 2,6 h E_γ = 846,9 KeV

^{54}Fe (n,α) ^{51}Cr T = 27,8 Jours E_γ = 320 KeV

Les deux derniers isotopes(^{56}Mn et ^{51}Cr) peuvent gêner les dosages du manganèse et du chrome qui sont effectués par la mesure de la radioactivité γ de ces isotopes radioactifs formés à partir des réactions :

^{55}Mn (n,γ) ^{56}Mn

et

^{50}Cr (n,γ) ^{51}Cr

Dans nos conditions d'irradiation, pour 1 g de fer, la teneur apparente en manganèse est de 0,01 à 0,06 µg trouvée à partir du ^{56}Mn produit par la réaction ^{56}Fe (n,p) ^{56}Mn et 0,04 à 0,05 µg de chrome trouvée à partir du ^{51}Cr produit par la réaction ^{54}Fe (n,α) ^{51}Cr.

- Décapage

L'échantillon de fer irradié est décapé par l'acide nitrique dilué afin d'éliminer les éventuelles contaminations de surface. Le décapage élimine 10 à 20 µ. L'échantillon est ensuite lavé dans de l'eau déminéralisée, séché et pesé.

- Attaque nitrique concentré

La mise en solution du fer se fait dans 10 ml d'acide nitrique chaud. Un échantillon de 100 mg de fer est dissous en une dizaine de minutes.

- Evaporation - reprise dans 10 ml HNO_3 1 N

L'excès d'acide nitrique est chassé par ébullition et la solution de nitrate de fer est concentrée presque à sec puis reprise par 10 ml d'acide nitrique 1 N tiède (solution 1).

- Fraction 1

La première partie du schéma d'analyse du fer concerne la

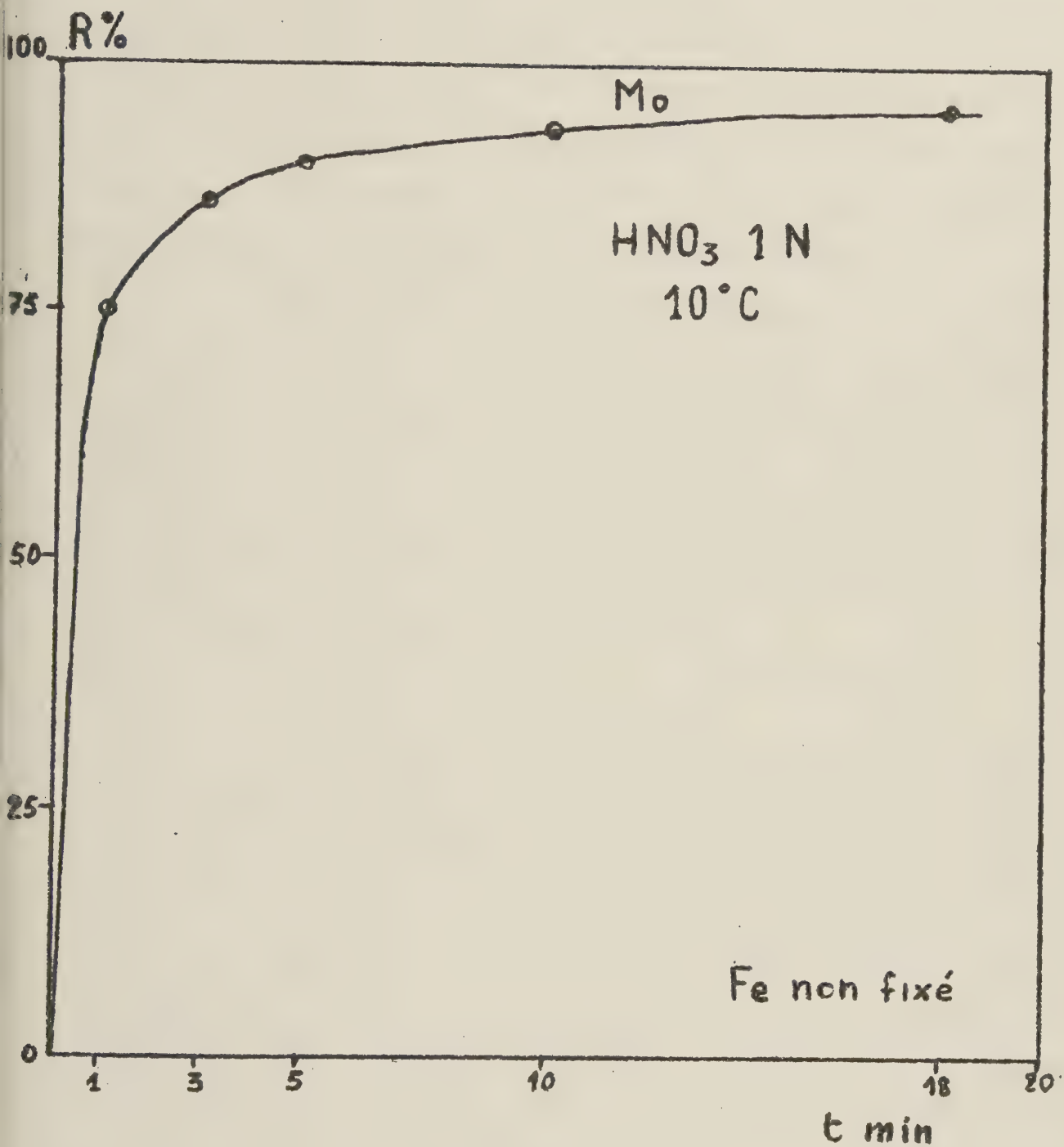
fixation de l'arsenic, l'antimoine, le molybdène, le tungstène sur le dioxyde d'étain. Nous avons étudié les cinétiques de fixation de ces éléments sur SnO_2, en milieu acide nitrique 1 N à une température comprise entre 5°C et 10°C, conditions dans lesquelles le fer n'est pas fixé sur SnO_2. Cette étude a été réalisée en agitant une suspension de 1 g de SnO_2 dans 50 ml de la solution acide à 10°C pendant des temps croissants. La solution acide nitrique 1 N contient 50 µg de chaque élément étudié marqué par l'isotope radioactif correspondant (^{76}As, ^{124}Sb, ^{99}Mo et ^{187}W).

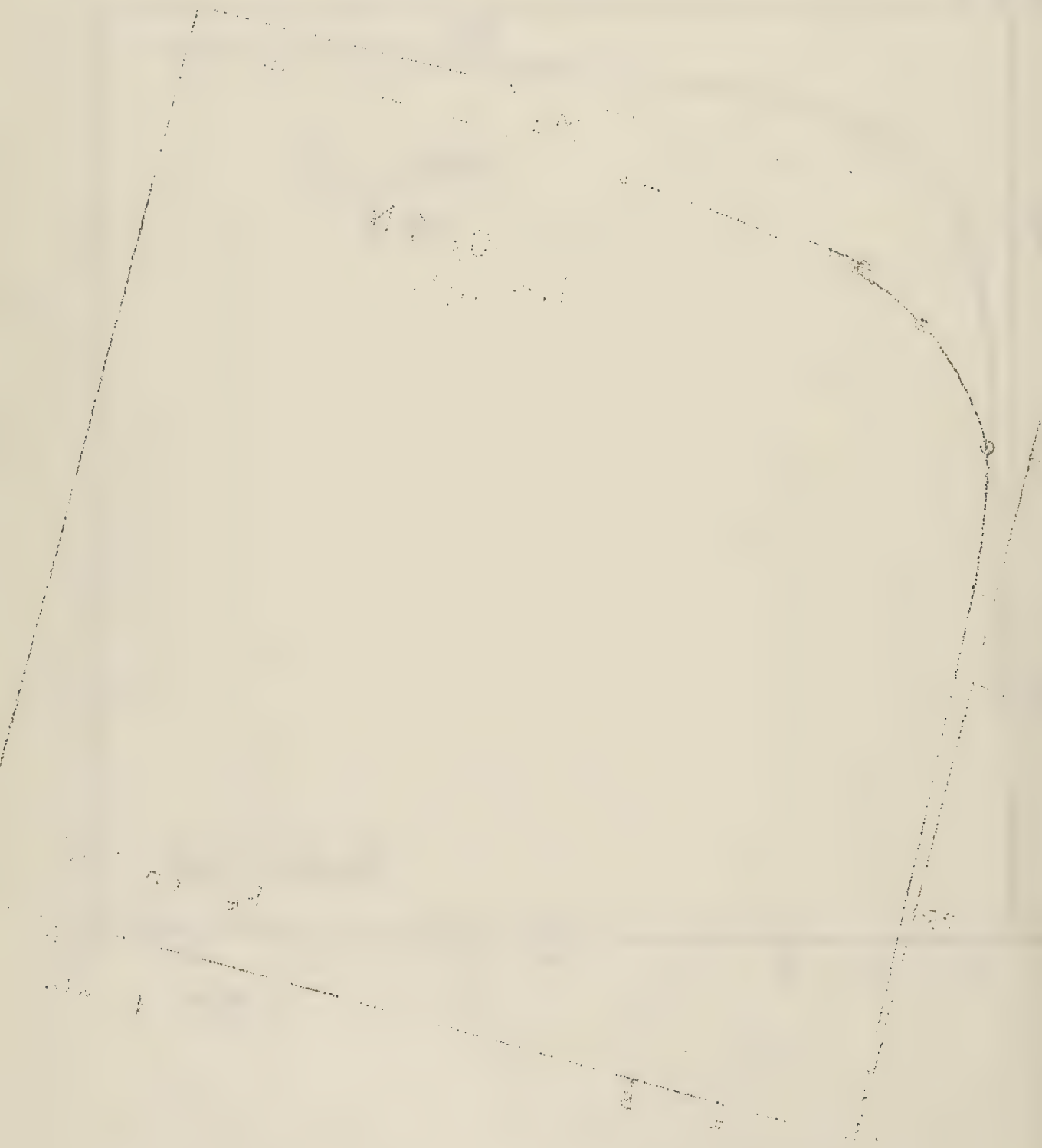
La figure (7) représente le rendement de fixation du molybdène en fonction du temps d'agitation. Les cinétiques de fixation de l'arsenic, de l'antimoine et du tungstène sont identiques. Ce sont des cinétiques rapides. L'équilibre est atteint en dix minutes environ.

Lors des analyses, nous utilisons une colonne en polyéthylène de 0,7 cm de diamètre et 3 cm de haut contenant un gramme de SnO_2 et maintenue à une température comprise entre 5°C et 10°C. Dans ces conditions, les rendements de fixation de l'arsenic, de l'antimoine, du molybdène et du tungstène sont égaux ou supérieurs à 95%.

Il faut remarquer que sur cette première colonne de dioxyde d'étain, le chrome et une partie de l'or sont parfois fixés et ceci de façon non reproductible. Leur dosage est effectué éventuellement sur la fraction 1 et sur les fractions 2 et 3 où ils se trouvent respectivement (voir schéma figure 6).

Environ 0,5% du fer est retenu sur la colonne, ce qui représente 0,5 mg de fer. Pour diminuer cette rétention de fer radioactif, nous saturons de fer la colonne de dioxyde d'étain en introduisant une solution acide contenant 10 à 20 mg de fer. Cette opération est réalisée à la température ambiante. La rétention du fer radioactif est alors ramenée à 10 µg du fer irradié, c'est-à-dire environ 0,01%.


R%
100
75
50
25
0
Mo
HNO_3 1 N
10°C
Fe non fixé
1
3
5
10
18
20
t min



Ce facteur de décontamination peut être insuffisant si les éléments recherchés (As, Sb, Mo, W) sont à de faibles concentrations, ce qui exige un long temps de comptage. C'est pourquoi le fer retenu sur SnO_2 est d'abord élué par une solution de chlorure stanneux dans l'acide chlorhydrique 1 N. Le molybdène est élué avec le fer par le chlorure stanneux. Il est extrait en milieu HCl 6 N par l'éther, le fer réduit par $SnCl_2$ en Fe^{2+} reste en phase aqueuse. La radioactivité γ de la phase organique est mesurée et le molybdène est dosé dans cette fraction. L'arsenic, l'antimoine et le tungstène sont dosés par mesure de leur radioactivité γ sur la colonne de SnO_2.

- Evaporation - reprise 10 ml HNO_3 0,1 N

L'éluat précédent est concentré presque à sec et repris par 10 ml d'acide nitrique 0,1 N tiède pour la remise en solution (solution 2). Il est évident que nous ne pouvons connaître que les concentrations limites en acide nitrique de cette solution (0,1 à 0,3 N). En effet, la solution ne peut pas être évaporée complètement car la mise en solution des nitrates est difficile.

- Fraction 2

Pour éliminer le fer, nous faisons passer la solution 2 sur une colonne contenant quinze grammes environ de dioxyde d'étain à une température comprise entre 80°C et 100°C. Le facteur de décontamination dans ces conditions est de l'ordre de 10^{-4}. Nous avons vérifié au cours d'essais avec traceurs radioactifs, que le chrome, l'argent, le manganèse, le cobalt et le cuivre ne sont pas fixés sur SnO_2. Ils sont tous élués à plus de 97% (solution 3). Le gallium, le scandium, le zirconium et le hafnium sont fixés avec le fer sur la deuxième colonne de SnO_2. La vitesse de fixation de ces éléments, comme celle du fer est augmentée par l'élévation de la température et la diminution de la concentration en acide nitrique. Les rendements de fixation de

ces éléments sur SnO_2 sont supérieurs à 97%.

Pour doser le gallium, le scandium, le zirconium et le hafnium, nous les séparons du fer en éluant celui-ci. Le fer est élué par 50 ml d'une solution de chlorure stanneux à 2% dans l'acide chlorhydrique 1 N.

- Fraction 3

La solution 3 est concentrée à 10 ml environ et introduite dans une colonne contenant 1 g de sulfure de cuivre. Les opérations s'effectuent à 60°C. La colonne est ensuite lavée par 5 ml d'acide nitrique 0,1 N. Dans ces conditions, le cuivre, l'or et l'argent sont fixés sur le sulfure de cuivre.

- Fraction 4

L'oxyde de cadmium est utilisé pour fixer sélectivement le chrome et le zinc. Ce séparateur est légèrement soluble dans les acides très dilués. C'est pourquoi la solution précédente est concentrée à 5 ml, puis introduite dans la colonne contenant 2 g d'oxyde de cadmium et l'élution s'effectue avec un débit assez rapide.

- Fraction 5

Le cobalt, le manganèse, le sodium et les alcalins ne sont pas fixés au cours des séparations précédentes et sont dosés dans l'éluat, la partie de fer non fixée (0,01%) sur le dioxyde d'étain se retrouve dans cette fraction.

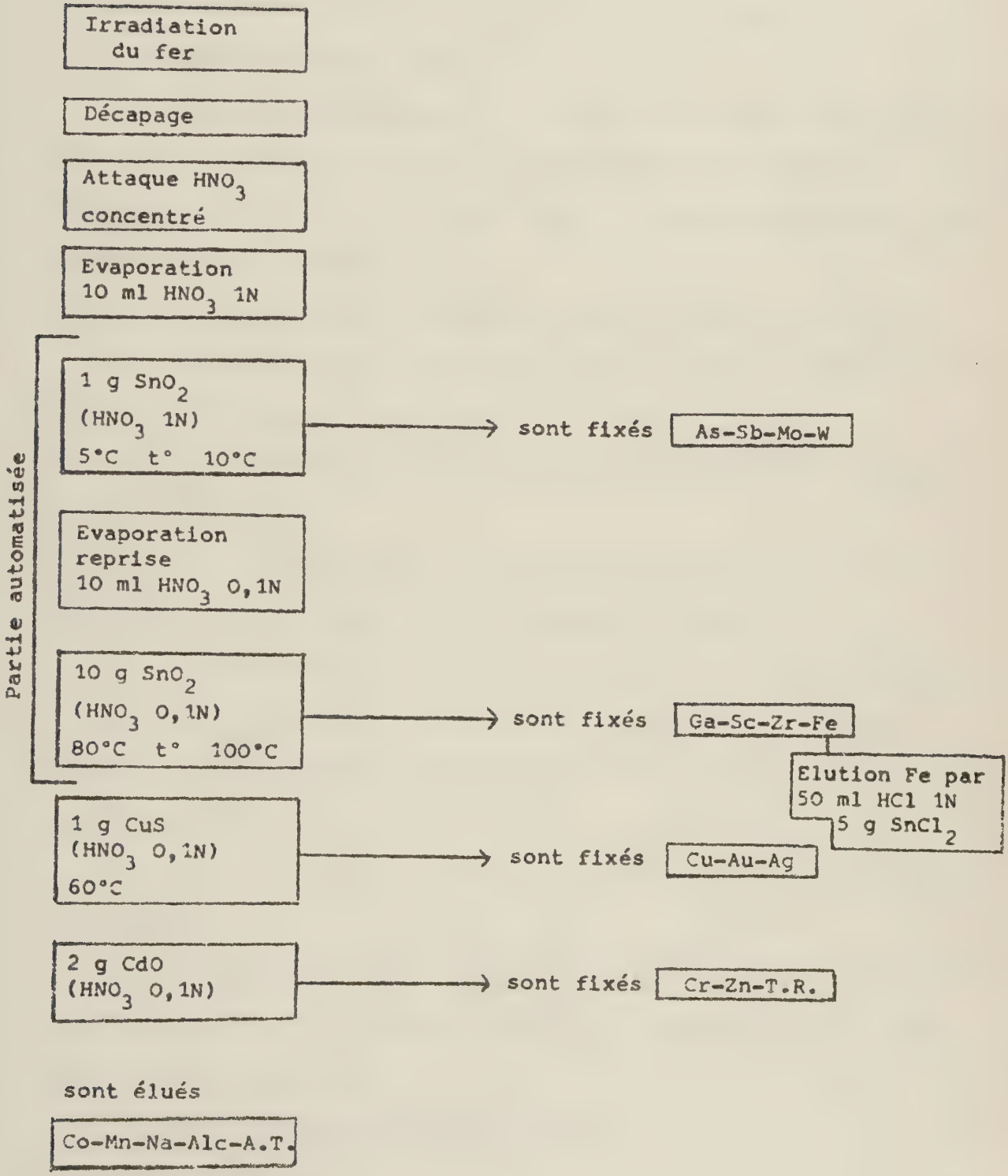
III - AUTOMATISATION DE L'ANALYSE DU FER/

1° But de l'automatisation

En automatisant l'analyse du fer, nous poursuivions deux buts :

- la possibilité d'effectuer rapidement plus d'analyses afin de faire face à une demande importante :

FIGURE 6 SCHEMA D'ANALYSE SYSTEMATIQUE DU FER



- la réalisation de ces analyses en cellule blindée ou derrière un mur de plomb.

En effet, les échantillons de fer irradiés sont très radioactifs et leur manipulation de façon prolongée peut être dangereuse pour le personnel. L'automatisme réduit ces manipulations et permet d'opérer facilement derrière une protection de plomb.

2° Description de l'analyse

Opérations chimiques : les opérations effectuées manuellement sont : le décapage, la pesée, la dissolution de l'échantillon et après évaporation de l'acide nitrique, la mise en solution nitrique 1 N du nitrate de fer (solution 1).

Les opérations automatisées sont au nombre de trois :

- passage de la solution 1 sur une petite colonne de 1 g de dioxyde d'étain ;

- évaporation de l'éluat et mise en solution nitrique 0,1 N (solution 2) ;

- passage de la solution 2 sur une colonne de 10 à 20 g de dioxyde d'étain (solution 3) ; fixation du fer.

La radioactivité γ de l'éluat n'est plus très importante et les dernières opérations sont effectuées manuellement ; ce sont :

- le passage de la solution 3 sur une colonne de 1 g de sulfure de cuivre à 60°C ;

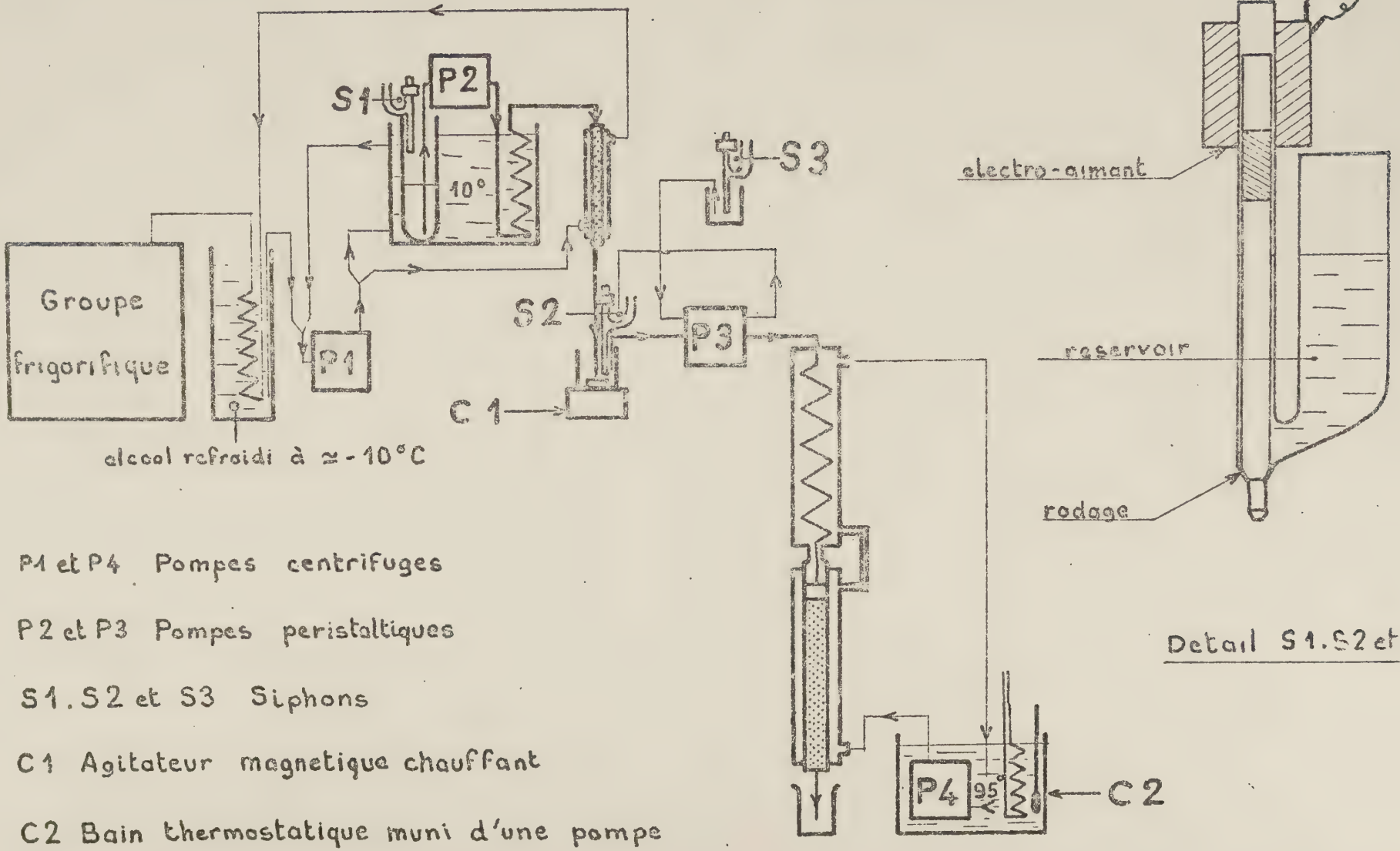
- le passage de l'éluat sur une colonne de 1 à 2 g d'oxyde de cadmium.

La radioactivité γ de chacune de ces fractions est alors mesurée à l'aide d'un détecteur Ge-Li, à l'exception de celle qui contient la totalité du fer.

3° Partie expérimentale automatisée

- Fraction 1

La première fraction isolée comporte quatre éléments :



P1 et P4 Pompes centrifuges

P2 et P3 Pompes peristaltiques

S1. S2 et S3 Siphons

C1 Agitateur magnetique chauffant

C2 Bain thermostatique muni d'une pompe

l'arsenic, l'antimoine, le molybdène et le tungstène fixés sur la colonne de 1 g de SnO_2 (colonne 1).

Pour éviter la fixation du fer sur la colonne 1, la solution acide de fer est introduite à température comprise entre 5°C et 10°C dans la colonne de dioxyde d'étain, elle-même refroidie.

La solution introduite (solution 1) est contenue dans un tube à essai. Celui-ci est placé dans un bac de volume assez grand (200 x 150 x 120 mm) refroidi par circulation d'alcool froid. Une pompe péristaltique P_2 fait circuler la solution 1 dans un tube souple qui serpente à l'intérieur du bac avant l'entrée de la colonne 1. La colonne de dioxyde d'étain est entourée d'une enceinte dans laquelle circule l'alcool froid.

L'alcool est refroidi par une sonde réfrigérante reliée à un groupe frigorifique. Une pompe centrifuge P_1 permet la circulation de l'alcool froid en parallèle, dans le bac et dans la colonne 1.

- Fraction 2

Le fer est fixé sur la colonne 2 et cette fixation est maximum pour une température comprise entre 80°C et 100°C. La colonne 2 est maintenue à cette température par circulation d'eau chaude dans une chemise l'entourant. La solution 2 (acide nitrique 0,1 N) est introduite dans un serpentin entouré d'une enceinte à circulation d'eau chaude. Ce serpentin surmonte la colonne 2. Le chauffage et la circulation d'eau sont assurés par un thermo-agitateur comprenant un élément chauffant C_2, un thermostat et une pompe immergée P_4 qui propulse l'eau vers l'appareil.

Grâce à un système de joints maintenus par bouchons vissés, la colonne de dioxyde d'étain est facilement démontable et peut être rapidement échangée pour la mise en place d'une autre analyse.

Pour rincer les colonnes, nous utilisons des "siphons" constitués par des réservoirs en verre (contenance 30 ml) obturés à

leur partie inférieure par une tige rodée. Cette tige possède un barreau aimanté à sa partie supérieure. Les spires d'un électro-aimant entourent le barreau. En position repos, la tige rodée se trouve dans son logement, le siphon est fermé et le barreau aimanté est situé en dessous de l'électro-aimant. Pour vider le siphon, il faut envoyer une impulsion électrique (24 volts) à l'électro-aimant ; le barreau aimanté attiré vers le haut libère le liquide contenu dans le réservoir. L'impulsion dure trois secondes.

Le "siphon" S_1 contient 5 ml d'acide nitrique 1 N qui seront déversés dans le tube à essai puis introduits dans la colonne 1 pour le rinçage. Le "siphon" S_3 contient 5 ml d'acide nitrique 0,1 N pour rincer la colonne 2.

Comme nous le verrons plus loin, le déclenchement et l'arrêt automatique des pompes et des siphons est un problème facilement résolu au moyen d'un programmateur. Il restait à rendre automatique le changement de milieu de l'éluat 1. La solution de fer est en milieu acide nitrique 1 N. Pour l'amener en milieu nitrique 0,1 N, elle est évaporée sur une plaque chauffante à agitateur magnétique. Le mouvement du barreau aimanté évite les projections pendant la concentration du liquide. Le "siphon" S_2 contient 10 ml d'acide nitrique 0,1 N qui sont soutirés lorsque la solution de fer est concentrée au maximum, ce qui permet la mise en solution du nitrate de fer.

4° Programmateur - Principe

Toutes les opérations décrites précédemment sont commandées par l'intermédiaire d'un programmateur à tambour. L'appareil est constitué par un empilement de galettes portant chacune des taquets amovibles. Des minirupteurs sont disposés en regard de ces galettes. Le tambour supportant l'ensemble des galettes est entraîné par un moteur. La vitesse de ce moteur impose le temps de révolution du tambour.

Lorsqu'un taquet vient en contact avec le levier relié au minirupteur, le circuit est fermé pendant un temps et à des intervalles de temps réglables.

Nous utilisons deux types de contacts avec leviers et taquets; les premiers comportent un dispositif de maintien. Le minirupteur est équipé d'un ensemble de deux leviers. Un taquet enclenche un des leviers (levier et taquet de vérouillage) et vérouille le minirupteur ; le circuit correspondant est fermé. Le taquet suivant enclenche le deuxième levier et dévérouille le minirupteur. Le dispositif est utilisé pour les pompes et les appareils de chauffage branchés sur le secteur (220 volts).

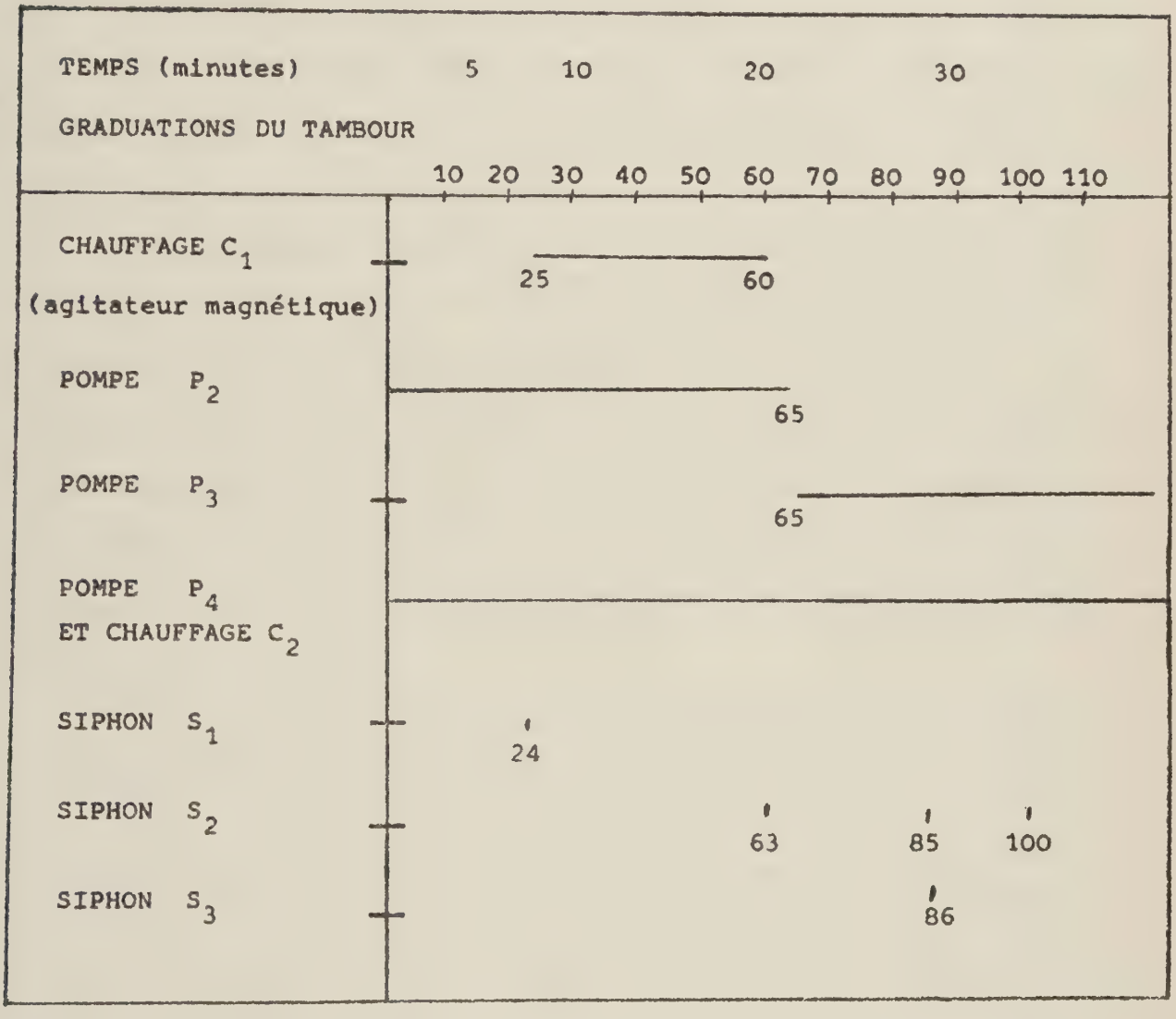
Le deuxième type de taquet assure un contact à impulsion. Le minirupteur ne comporte qu'un seul levier. Le passage de chaque taquet détermine une impulsion dont la durée (trois secondes) est fonction de la vitesse de rotation du tambour. Nous l'utilisons pour imposer des impulsions de 24 volts aux électro-aimants dont sont munis les siphons. La vitesse de rotation du tambour est suffisamment lente pour permettre au liquide de s'écouler entièrement.

Chaque galette comporte 120 graduations. Une graduation correspond à $\frac{1}{120°}$ de la durée du cycle complet (un tour de tambour). Les taquets sont disposés en regard des graduations choisies. Le cycle complet du programmateur utilisé est de 40 minutes, c'est-à-dire qu'une graduation correspond à 20 secondes.

5° Explication du diagramme

Le diagramme de la figure (7) représente les temps pendant lesquels les circuits sont fermés, c'est-à-dire les temps pendant lesquels les appareils fonctionnent. Nous avons représenté verticalement tous les appareils reliés aux minirupteurs en regard des différentes galettes. Horizontalement, nous avons reporté les 120 graduations et l'échelle de temps correspondante ; To est le début du cycle

FIGURE 7 PROGRAMME DE FONCTIONNEMENT DES APPAREILS



d'opération. P_1 la pompe de circulation de l'alcool froid n'est pas représentée car elle reste en fonctionnement continu pendant une série d'analyses. P_2 et C_2 sont mis en marche à To.

La pompe péristaltique P_2 alimente la colonne de dioxyde d'étain 1 ; le chauffage C_2 est couplé à la pompe P_4 qui fait circuler l'eau chaude autour de la colonne 2 et du serpentin par où est amenée la solution 2.

P_2 sera arrêtée quand le passage de la solution de départ et le rinçage de la colonne 1 seront terminés (graduation 65 = 21 mn. 40 sec.).

Entre-temps le siphon S_1 est ouvert (graduation 24 = 8 mn.) lorsque le tube à essai contenant la solution de départ est vide.

L'agitateur magnétique chauffant C_1 est mis en marche à To + 8 mn. 20 sec. (graduation 25), et reste branché le temps convenable à l'évaporation complète de l'éluat de la colonne 1 (11 mn. 40 sec.). A ce moment (graduation 63 = 21 mn.), l'acide nitrique 0,1 N contenu dans S_2 est versé dans le bécher pour remettre en solution le nitrate de fer.

La pompe péristaltique P_3 introduit cette solution dans la colonne de dioxyde d'étain 2, 40 secondes plus tard (2 graduations).

Le rinçage de la colonne s'effectue en deux fois : l'acide nitrique 0,1 N contenu dans un bécher est aspiré par une deuxième voie de P_3, dès sa mise en marche et remplit S_2. Une deuxième impulsion envoyée à S_2 (graduation 85 = To + 28 mn. 20 sec.) libère le volume de rinçage.

Le liquide contenu dans S_3 est vidé 20 secondes plus tard et vient remplir S_2 (graduation 100 = To + 33 mn. 20 sec.) permet d'effectuer le deuxième rinçage de la colonne.

CONCLUSIONS/

Les opérations chimiques décrites dans le schéma d'analyse de la figure (6) séparent les éléments dosés dans le fer en cinq fractions dont la radioactivité γ est mesurée à l'aide d'un détecteur Ge-Li.

Le manganèse est le radioisotope dont la période est la plus courte (2,6 h). La fraction contenant le manganèse est la dernière recueillie. Cependant, la radioactivité γ de cette fraction peut être mesurée environ deux heures après la fin de l'irradiation, c'est-à-dire dans un temps inférieur à la période du radioisotope ^{56}Mn. La partie automatisée de l'analyse dure 40 minutes et il est possible à une seule personne d'effectuer en routine, cinq analyses en deux jours. Nous utilisons un programme de détection des pics mis au point par G. GUZZI (32) du Centre Commun de Recherches Nucléaires Euratom à Ispra (Italie). Ce programme détermine l'énergie des pics détectés, attribue le pic analysé à un des éléments fournis au fichier et calcule la surface du pic à To (To = date de fin d'irradiation).

Ce schéma permet d'effectuer en routine des dosages d'une quinzaine d'éléments dans le fer.

RESULTATS ANALYTIQUES/

Les résultats des analyses effectuées sur trois échantillons de fer différents, préparés par le Service de Métallurgie de l'Ecole des Mines de Saint-Etienne sont présentés dans le tableau (VI).

L'échantillon A 2P a été irradié, dissous, puis séparé en cinq fractions aliquotes. Les deux autres échantillons correspondent à deux prélèvements effectués le long d'un autre barreau. Les résultats obtenus sur l'échantillon A 2P montrent une assez bonne reproductibilité de l'ensemble des séparations chimiques. Toutefois, certains écarts importants (cas du cuivre, du gallium et du tungstène) permettent de penser que le rendement des séparations chimiques n'a pas été identique dans tous les cas. C'est la raison pour laquelle nous envisageons

TABLEAU VI

RESULTATS en µg/g	ECHANTILLON FER B.N.M. A 2 P					F 2C	F 2D
	1	2	3	4	5		
Arsenic	0,038	0,037	0,036	0,030	0,041	0,03	0,04
Antimoine	0,02	0,02	0,017	0,018	0,02	0,03	0,03
Molybdène	0,02	0,02	0,018			2,2	1,1
Tungstène	0,03	0,02	0,02	0,04	0,03	0,03	0,03
Gallium	1,6	2	1,6	1,9	1,7	2,3	1,4
Cuivre	1,4	1,3	1,2	0,8	1,2	0,6	1,1
Or	$0,1.10^{-3}$	$0,1.10^{-3}$	$0,1.10^{-3}$	$0,1.10^{-3}$	$0,1.10^{-3}$	$0,06.10^{-3}$	$0,8.10^{-3}$
Argent	$\leq$ 0,04	$\leq$ 0,04	$\leq$ 0,04	$\leq$ 0,04	$\leq$ 0,04	$\leq$ 0,1	$\leq$ 0,01
Zinc	$\leq$ 0,3	$\leq$ 0,3	$\leq$ 0,3	$\leq$ 0,3	$\leq$ 0,3	$\leq$ 0,5	$\leq$ 0,08
Chrome	0,15	0,15	0,17	0,15	0,16	0,3	0,1
Cobalt	0,03	0,03	0,02	0,02	0,03	0,04	0,07
Sodium	$0,01_5$	0,02	0,02	$0,01_6$	0,02	$0,2_6$	0,02
Manganèse	0,5	0,3	0,3	0,4	0,3	0,8	0,5

actuellement de mesurer le rendement des séparations chimiques à chaque étape analytique, soit à l'aide d'un radiotraceur ne pouvant pas être produit par réaction (n,γ), soit par mesure absorptiométrique après ajout d'un entraîneur inactif mesuré exactement.

CONCLUSIONS

1) Dans le but général de rechercher une amélioration des possibilités d'analyse par activation du fer, nous avons étudié les propriétés de fixation de l'anhydride tungstique et du dioxyde d'étain en milieu acide chlorhydrique et nitrique.

L'exploration du comportement des éléments : arsenic, antimoine, molybdène, tungstène (impuretés dosées dans les fers purs) et de beaucoup d'autres éléments, a montré qu'il n'était pas intéressant d'utiliser l'anhydride tungstique pour l'analyse par activation du fer. Pour rassembler un grand nombre de données concernant la fixation des éléments sur l'anhydride tungstique, nous avons effectué des essais systématiques dans différents milieux. Nous avons pu constater la fixation de deux groupes distincts d'éléments :

- d'une part les groupes IVa, Va et VIa de la classification de Mendeleev (Zr, Hf ; Nb, Ta ; Mo, W) ;
- d'autre part les groupes V et VI (As, Sb ; Se, Te).

Ces résultats nous ont permis d'envisager des séparations intéressantes telles que la séparation des lanthanides vis-à-vis du scandium, de l'antimoine et du molybdène. Il est également possible d'effectuer le dosage de l'étain dans le fer.

2) Afin de répondre à un problème analytique posé au laboratoire, nous avons étudié la rétention du fer sur le dioxyde d'étain. De cette étude, il apparaît que le comportement du fer sur le dioxyde d'étain employé, est lié à deux paramètres importants : la température et la concentration en acide nitrique.

a) la température

Nous avons observé que la fixation du fer est d'autant plus importante que la température est élevée. Par exemple en milieu nitrique 0,1 N, la fixation est totale à 100°C en 5 minutes alors qu'à 10°C, la fraction de fer fixée est de 0,5%.

b) la concentration

La concentration en acide nitrique est également un facteur influent ; la fixation du fer est totale pour une concentration en acide nitrique très faible (0,1 N à 0,3 N). La fraction de fer fixée est de 90% en solution 0,5 N à 80°C.

c) la capacité

La capacité du dioxyde d'étain pour le fer est d'autant plus grande que la température est élevée et que la concentration en acide nitrique est faible. A 100°C et en milieu nitrique 0,1 N, la capacité est de 26 milligrammes de fer par gramme de dioxyde d'étain (1,6 meq/g SnO_2). Parmi les hypothèses avancées quant aux mécanismes de fixation du fer sur le dioxyde d'étain, figure l'éventualité d'une précipitation du fer par hydrolyse sur le dioxyde d'étain. Les résultats que nous avons obtenus semblent confirmer cette hypothèse. En effet, il faut remarquer que la fixation du fer est d'autant plus grande que la concentration en acide nitrique est faible et que la température augmente. Cette double influence permet de penser que l'hydrolyse est possible. D'autre part, l'apparition d'une coloration brune sur le dioxyde d'étain semble bien confirmer que nous soyons en présence de la précipitation d'un composé hydrolysé du fer.

L'étude de la fixation du fer sur SnO_2 nous a permis de mettre au point une méthode d'analyse par activation offrant la possibilité de doser une quinzaine d'éléments dans des échantillons de fer de haute pureté. Nous avons dû également répondre à une demande de dosages en série. Ceci nous a conduit à limiter l'intervention du

personnel et nous a permis de diminuer ainsi considérablement le prix de revient de telles analyses. C'est dans le même souci économique que nous avons choisi les séparateurs minéraux qui permettent de faire appel à du matériel simple et peu coûteux.

L'automatisation des opérations chimiques permet d'effectuer simultanément plusieurs analyses d'échantillons de fer. Le temps nécessaire à l'analyse de cinq échantillons, tous calculs des résultats compris, est de quarante heures.

BIBLIOGRAPHIE

(1) F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI
Rapport Euratom EUR 4287 e (1969)

(2) M.S. THOMPSON
J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11 (1850) 68

J.F. WAY
J. Roy. Agr. Soc. Engl., 11 (1850) 313 , 13 (1852) 123

(3) R. GANS
Jahrb. Preuss. Geol. Landesanstalt (Berlin) 26 (1905) 179
Ger. Patent 174, 097 (1906)

(4) J. VAN, R. SMIT, W. ROBB and J.J. JACOBS
Nucleonics 17 (9) (1959) 116

(5) B.E. CHIDLEY, F.L. PARKER and E.A. TALBOT
AERE Repl. n° R 5 220 (1966)

(6) FRENCH PATENT
1, 486, 949 (1967)

(7) S. SYKORA and Z. KOLARIK
Coll. Czech. Chem. Commun. 29 (6) 1350 (1964)

(8) Ch. AUBERTIN, J. LEFEBVRE, G. GALARD and J. PROSPERT
U.S. Patent 3, 399, 030 (1968)

(9) C.B. AMPHLETT
Inorganic Ion Exchangers - Elsevier Amsterdam (1964)

(10) V. VESELÝ and V. PEKÁREK
Talanta (19) 219 (1972)

(11) F. GIRARDI, R. PIETRA, E. SABBIONI
J. Radioanal. Chem. 5 141 (1970)

(12) F. GIRARDI, G. GUZZI, G. DICOLA
J. Radioanal. Chem. 6, 359 (1970)

(13) H. JAFFREZIC, F. GUICHARD, M. TREUIL
A paraître

(14) S. MAY, N. GOENVEC, G. PINTE
Rapport C.E.A. n° 1364

(15) C. NESKOVIC
A paraître

(16) M.T. GANZERLI-VALENTINI, S. MELONI et V. MAXIA
J. Inorg. Nucl. Chem. (1972) 34 1427-1436

(17) ALEXANDROV et al.
Radiochem. Radioanal. Letters 5 (1-2) 51 (1970)

(18) B. CHAYLA
Thèse Paris (1972)

(19) PHILIPPS, KRAUS
J. An. Chem. Soc. 84, 2267 (1962)

(20) B. TREMILLON
Les séparations par les résines échangeuses d'ions
Gauthier-Villars (1965)

(21) J. CUYPERS, F. GIRARDI et F. MOUSTY
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation
(C 9) Saclay (1972)

(22) F. MOUSTY
Thèse Liège (Belgique) (1971)

(23) J. CUYPERS
Thèse à paraître

(24) E.P. MIGNONSIN et M. GUILLAUME
Conf. Intern. sur les tendances modernes de l'analyse par
activation (M 5) Saclay (1972)

(25) L.M. BAETSLE et D. HUYS
J. Inorg. Nucl. Chem. (1968) (30) 639-649

(26) F. GIRARDI, E. SABBIONI
J. Radioanal. Chem. 1 (1968) 169-178

(27) K.A. KRAUS
U.S. Patent 3, 332, 737 (1967)

(28) AMPHLETT, MAC DONALD, REDAN
J. Inorg. Nucl. Chem. (1958) 6 236

(29) M. ABE and T. IVO - Nippon Kagaku Zasshi
86 - 125 - 9 (1965)

(30) I.N. BOURRELLY, N. DESCHAMPS
J. Radioanal. Chem. 8 (1971) 303-312

(31) N. RENAULT
Communication personnelle

(32) G. GUZZI
Communication personnelle
C.C.R. Euratom Ispra (Italie)

(33) P. PASCAL
Nouveau Traité de Chimie Minérale
Tome VIII 3ème fascicule germanium, étain, plomb
Tome XVII 1er fascicule fer.

(34) J.D. DONALDSON and M.J. FULLER
J. Inorg. Nucl. Chem. 30 - 1083 (1968)

(35) E. POSNJAK
J. Phys. Chem. 30 - 1073 (1926)

(36) V.M. DUBININ, S.L. KORDYUK, V.I. LISICHENKO, N.N. POLOVINA and A.N. SMOILOVSKII
Teor. i. Eksp. Khim 2 (1) 130 (1966)

(37) M.B. WEISER and N.O. MILLIGAN
J. Phys. Chem. 36 3030 (1932)

(38) J. GAITTET
Thèse Paris (1959)
Annales de Chimie 1219 (1960)

(39) N. DESCHAMPS
Thèse Paris (1966)

(40) Colloque International du C.N.R.S. sur le fer de très haute pureté. Paris (1966)
Mémoires Scient. de la Revue Mét. CXV (15 Juin 1968)

(41) Ph. ALBERT, N. DESCHAMPS
Reinststoffe in Wisseschaft und Technic
Symposium International - Dresde - (Mai 1970)
Akademic Verlag. (Berlin 1972)

(42) Ph. ALBERT, J. BLOURI, C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS
J. Radioanalytical Chem. 1 (1968) 431

(43) C. CLEYRERGUE, N. DESCHAMPS
Colloque International du C.N.R.S. sur l'analyse par activation (C 11) Saclay (1972).